ARCHIV DER PHARMAZIE UND BERICHTE DER DEUTSCHEN PHARMAZEUTISCHEN GESELLSCHAFT




F. Baerwinkel.

ARCHIV
DER
PHARMACIE
des
Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. XII. Band.

Der ganzen Folge LXII. Band.

Herausgegeben
von
Rudolph Brandes.

Biltzsches Vereinsjahr.

Lemgo
Meyersche Hof-Buchhandlung
1837.

ARCHIV
DER PHARMACIE
des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Zwölfter Band.

Bericht über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie.

Erster Abschnitt.

Die unmetallischen Elemente und deren Verbindungen.

Allgemeine Verhältnisse luftförmiger Körper.

Ausdehnung durch Wärme.

Seit länger als dreissig Jahren ist die aus den Versuchen von Gay-Lussac und Dalton berechnete Grösse für die Ausdehnung der luftförmigen Körper durch Wärme, welche Ausdehnung vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers 0,375 des Volums beträgt, welches das Gas beim Gefrierpunkte einnimmt, als einer der am festesten begründeten Sätze der Physik angesehen, und allen Berechnungen über Ausdehnung der Gase zu Grunde gelegt worden. Nach neuern Versuchen aber, welche Fr. Rudberg angestellt hat, ist die Zahl für obige Ausdehnungsgrösse nicht ganz richtig. Rudberg, mit Anstellung genauer Versuche über einige leichtflüssige Metalle beschäftigt, wollte dabei der Angabe des Volums der ausgedehnten Luft sich bedienen. Die Resultate seiner Versuche liessen ihn an der

Richtigkeit der von **Dalton** und **Gay-Lusac** angegebenen Zahl zweifeln, und veranlassten ihn, eine Reihe neuer höchst umsichtiger und sorgfältiger Versuche über die Ausdehnungsverhältnisse der Luft zu unternehmen. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, dass die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt des Wassers 0,3646 ihres Volums bei dem Gefrierpunkte des Wassers beträgt. Ueber das Detail dieser wichtigen Versuche verweisen wir auf *Poggend. Annal. XL. Band.*

Verbreitung. Professor **Draper**, am Hampden Siedney Colleg zu Virginien, macht folgenden Versuch bekannt, als ein deutliches Beispiel der Endosmose der Gase. Man macht eine Seifenauflösung von der Consistenz eines zähen Leders, und bildet damit über die Oeffnung eines weitmündigen zwei Unzenglases eine dünne Haut. Jetzt stellt man über das so zugerichtete Glas einen mit Stickstoffoxydulgas gefüllten Cylinder; nach wenigen Secunden verliert die Haut ihre horizontale Beschaffenheit, wird convex, und nach zwei Minuten schon bildet sie den grössten Theil einer Sphäre, von zwei Zoll im Durchmesser, mit glänzenden Farben.

Die grosse Schnelligkeit, mit welcher Gase durch solche Häute von Wasser dringen, bietet eine gute Methode dar, die Bedingung des Gleichgewichts und das Gesetz des Durchgangs der Gase zu bestimmen. In eine Atmosphäre z. B., die 190 Mass Stickgas enthielt, wurde eine Seifenblase gebracht, die 190 Mass Stickstoffoxydulgas enthielt. Die Blase sank schnell zusammen, nach 3 Minuten enthielt sie 35 Mass Gas, die dieselbe umgebende Atmosphäre 341 Mass. Die Untersuchung des Gases ergab, dass das innerhalb und ausserhalb der Blase identisch war und zur Hälfte aus Stickgas, zur Hälfte aus Stickstoffoxydulgas bestand. Das allgemeine Gesetz des Gleichgewichts war also, dass die Bewegung erst aufhört, wenn die chemische Zusammensetzung auf beiden Seiten gleich ist. (*The Lond. and Edinb. Philos. Magaz. 3 Ser. III. T.* 559.)

Chlor, Jod und Brom.

Darstellung von Chlor.

Liquides Chlor. Die Darstellung des liquiden Chlors geht nach **Mohr** auf folgende Weise sehr gut von Statten. Den längeren Schenkel einer gebogenen Röhre füllt man zu $\frac{3}{4}$ mit einem Gemenge von ge-

schmolzenen und nach Erkalten gepulverten sauren schwefelsaurem Kali, getrocknetem Kochsalz und Braunstein giebt dann eine $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Schicht von Chlorcalciumstückchen darauf, schmelzt die Röhre zu, und erhitzt das Gemenge durch umgelegte Kohlen. In dem kurzen Schenkel condensirt sich alsbald eine bedeutende Menge vollkommen trocknes Chlor, welches durch seine schöne orangengelbe Farbe, die nichts von der grünlichen Färbung des Gases zeigt, sich charakterisirt. Da in dem Gemenge kein Manganchlorür, sondern ein schwefelsaures Salz gebildet ist, so bleibt das liquide Chlor unabsorbirt in dem kurzen Schenkel, und ist also immer zum Anschauen fertig *). (*Annal. der Pharmac. XXII.* 162.)

Chlorkalkfabrikation.

Maughan wendet die bei der Fabrikation des kohlens. Natrons aus Kochsalz ausgeschiedene Salzsäure zur Chlorkalkbereitung an. Das salzsaure Gas, welches sich aus den Retorten von der Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure entbindet, wird in einer Röhre vereinigt, die mit dem obern Theile eines eisernen vertikalen Cylinders in Verbindung steht, dessen Inneres mit Braunsteinstückchen gefüllt ist, die durch einen Siebboden an dem Herabsinken bis über einen gewissen Punkt gehindert werden. An diesem Punkte steht der Cylinder mit einem zweiten unten offenen Cylinder in Verbindung, der in ein Gefäss mit einer zollhohen Wasserschicht taucht. Von der Decke dieses Gefässes führt eine Röhre in eine vierseitige Kammer, die ihrer Länge nach von 2 — 3 Platindrahtgeflechten durchzogen ist. Aus dieser Kammer führen drei Röhren aus Platin oder einem andern durch das Chlor nicht angreifbaren Metalle, durch einen Ofen, und vereinigen sich dann wieder zu einer Röhre, die ebenfalls in ein Gefäss mit Wasser herabführt. Von der Decke dieses letzten Gefässes geht dann die Röhre aus, welche das Gas in die Chlorkammer führt. Der Cylinder, welcher den Braunstein enthält, ist mit noch einem andern Cylinder und einer Vorrichtung versehen, um den Raum zwischen beiden Cylindern stets mit heissem Wasser von einer beliebigen Temp. (am besten 130° F.) unter dem Siedepunkte gefüllt zu erhalten. Endlich öff-

*) Wir machen bei dieser Gelegenheit auf die Röhren mit zu *Liquidis* condensirten Gasen aufmerksam, die seit zehn Jahren vom Herrn. Mechanikus Niemann in Alfeld verfertigt werden.

d. Red.

net sich noch im obern Theile des Cylinders die mit Hahn versehene Ausflussröhre eines Reservoirs mit kaltem Wasser, um fortwährend einen kleinen Strom Wasser über den Braunstein leiten zu können, während das Salzsäuregas hindurchgeht. — Es bedarf kaum der Erinnerung, dass die Salzsäure durch die Berührung mit dem feuchten heissen Braunstein in Chlor verwandelt wird, das Chlorgas wird durch Wasser gewaschen, und beim Durchgange durch den Ofen etwa beigemischtes freies Wasserstoffgas verbrannt; damit aber die Verbrennung nicht rückwärts sich fortpflanze, sind Platindrahtgewebe vorhanden. Unzersetzt gebliebene Salzsäure wird vom Wasser aufgenommen. (*London Journ.* 1837. *July* 222. *Polytechn. Centralbl.* 1837. 1076.)

Vorkommen des Jods.

Eine ausführliche Abhandlung über das Jod ist von Emanuel Sarphati bearbeitet, die wir Herrn Professor Reinwardt verdanken. Sie führt den Titel: *S. E. Sarphati, Amstelodamensis, Medicinae in Acad. Lugduno-Batava Studiosi, Commentatio de Jodio, in certamine literario civium academiarum belgicarum, die IX mensis februarii ann. MDCCCXXXV, ex sententia ordinis disciplinarum mathematicarum et physicarum in acad. Lugd.-Batav. praemio ornata.* Vergl. auch Marquardt in *Buchner's Repert.* 2. *R. IX.* 303. Wir wollen aus dieser Preisschrift das Wichtigste ausheben.

Auffindung des Jods.

Um das Jod in *organischen Körpern* aufzusuchen, wird die bei nicht zu starker Glühhitze erhaltene Asche ausgelaugt, die krystallisirbaren Salze werden daraus durch Verdampfen u. s. w. möglichst entfernt, die Mutterlauge dunstet man ab, zieht mit Weingeist aus, lässt die Auflösung verdunsten, und sucht in dem Rückstande nach einer der bekannten Methoden das Jod auf. *Mineralwässer* behandelt man auf ähnliche Weise, und *unorganische Körper* glühet man mit kohlens. Kali und zieht die Masse mit Alkohol aus.

Zur Auffindung des Jods in diesen Rückständen ist es am besten, dieselben mit Salpetersäure und Stärkmehl, oder nach Lassaigne, mit Chlorwasser und Stärkmehl zu behandeln. Bei unorganischen Körpern empfiehlt S., nach Berzelius, das Stärkmehl in kochender verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und einige Tropfen Chlor zuzusetzen. Mit diesem Reagens liess sich ein Jodgehalt in Körpern darthun, wo es durch andere Methoden nicht gelang, solchen

aufzufinden, besonders bei Anwesenheit von vielen Chlor- und Bromverbindungen. Das Amylum wird unter diesen Umständen aber, was zu bemerken, nicht blau sondern grün gefärbt.

Quantitative Bestimmung des Jods.

Das Jod findet sich bekanntlich in den Meergewächsen. Um deren Gehalt an Jod zu bestimmen, lässt man sie trocknen, ohne sie abzuwaschen, weil sie dadurch an Jod verlieren sollen (?), und manches Meergewächs für Jodfrei erklärt wurde, worin S. doch Jod auffand, und reibt dann die Unreinigkeiten der Oberfläche ab. Die organischen Substanzen werden darauf getrocknet, zur Entfernung des Wassers, schnell gewogen, weil sie sehr hygroskopisch sind, gepulvert, bei gelinder Wärme in einer flachen Porcellanschale eingeäschert, und die Asche mit Alkohol ausgezogen, welcher die Jodverbindung aufnimmt. Von der Auflösung entfernt man den Alkohol, und kann nun den Rückstand für die Bestimmung des Jods verwenden. Die Methode mit Schwefelsäure und Braunstein das Jod durch Destillation abzuscheiden, eignet sich nicht zu einer quantitativen Bestimmung, wenn sie auch in Fabriken anwendbar ist. Geeigneter sind die Methoden von Rose, Fuchs und Planiava, unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd. Eine besondere Aufmerksamkeit verdient das Verfahren von Soubeiran, mittelst schwefelsaurem Kupferoxyd. Bei dem Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zum Jodnatrium wird aber mehr Jod frei als das Kupfer aufnehmen kann. Ein Atom Natrium des Jodnatriums entzieht dem schwelfels. Kupferoxyde ein Atom Sauerstoff und ein Atom Schwefelsäure, wodurch sich ein Atom schwefels. Natron bildet, es werden also nun zwei Atome, oder ein Doppelatom, Jod und ein Atom Kupfer frei, und da dieses nur mit einem Atom Jod sich verbinden kann (Cu J), so muss ein Atom Jod unverbunden bleiben. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes und um das zweite freie Atom Jod auch noch an Kupfer zu binden, setzte Berzelius dem Gemisch von Jodnatrium und schwefels. Kupfer Eisenfeile, oder besser schwefelsaures Eisenoxydul, hinzu. Bei dieser Methode wird aber mit dem Kupferjodür zugleich eine verschiedene Menge Eisen gefällt, wodurch natürlich das Resultat beeinträchtigt wird. Da das schwefels. Eisenoxydul das schwefelsaure Kupferoxyd in schwefels. Kupferoxydul verwandeln soll, so suchte Sarphati ein eisenfreies schwefels. Kupferoxydul darzustellen, und durch dessen Anwendung das Mitfällen des Eisens zu vermeiden. Eine zweck-

mässige Darstellung dieses Salzes gelang aber nicht, weshalb S. zum *Kupferchlorür* überging. Zur Darstellung desselben wird kohlens. Kupferoxyd in verdünnter Salzsäure aufgelöst, verdunstet, und der Rückstand geglühet, bis kein Chlor mehr entweicht. Man erhält eine schwarzbraune harzähnliche Masse (*Resina cupri*), die man in der möglichst kleinsten Menge concentr. Salzsäure auflöst. Die braune Auflösung giebt man in eine fest zu verschliessende Flasche, worin sich reines Kupferfeilicht befindet, und stellt die Flasche mässiger Wärme oder den Sonnenstrahlen aus, bis die Farbe der Auflösung ganz verschwunden ist. Die helle Flüssigkeit enthält nun Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und wird in kleinen gut zu verschliessenden Gläsern aufbewahrt, worin sich etwas Kupferfeile befindet, da sie an der Luft leicht zersetzt wird.

Darstellung von Kupferchlorür.

Beim Gebrauch mischt man zu 1 Theil dieser Auflösung 12 Th. Wasser, und setzt dann so viel Chlorwasserstoffsäure zu, bis die Flüssigkeit völlig klar ist. Diese Flüssigkeit bewirkt nun eine vollständige Zersetzung. Das entstehende Jodür enthält nach Berzelius 33,38 Kupfer und 66,62 Jod. Das Reagens zeigt noch $\frac{1}{17000}$ Jod in einer Flüssigkeit an.

Zu bemerken ist noch, dass die Salze, die sich in dem wie oben bereiteten Auszuge der Aschen vorfanden, das Resultat nicht beeinträchtigen. Das Kupferchlorür lässt sich auch zur quantitativen Bestimmung des freien Jods anwenden, so wie des mit Brom oder Chlor verbundenen Jods.

Jodgehalt in Pflanzen.

Im weitern Verfolg seiner Schrift betrachtet Sarphati die Untersuchung von Pflanzen, welche Jod enthalten. Alle diese Pflanzen, bis auf eine *)), gehören zu der natürlichen Familie der Algen. Diese eine ist die *Zostera marina*, die zur Familie *Fluviales* der Monocotyledonen gehört.

Die holländischen Küsten sind zwar, und besonders nach Stürmen, mit solchen Pflanzen und andern Meerprodukten oft in ungeheurer Menge bedeckt, doch sind diese sandigen Küsten nicht eigentlich die Wohnörter von Algen, sondern es werden diese durch Nord- und Weststürme aus entfernten Gegenden an den Strand getrieben. Nur an den Steinen, die zum Schutz der Deiche dienen, haben sich einige Arten angesiedelt.

*) Vergl. aber auch S 150. des VIII. Bandes zweiter Reihe dieser Zeitschrift.
d. Red.

Sodaarten in Bezug auf Jodgehalt.

Den vorzüglichsten Nutzen, welchen die Meeresgewächse darbieten, ist die Asche derselben, *Varec* oder *Kelp*, die aber nach den verschiedenen Gegenden, wo sie gewonnen wird, auch verschieden ist. Die spanische Sode, unter dem Namen *Barille* bekannt, die vorzüglich aus *Salsola Soda* bereitet wird, auch die französische *Salicor* oder *Mochetta*, vorzüglich aus *Salicornia* gewonnen, enthält fast nie Jod. Die Soda, die an den englischen Küsten und in der Normandie bereitet wird, *Kelp*, *Varec*, *Wareck* oder *Soude de Normandie*, führt die grösseste Menge Jod. Die Sitte, diese Pflanzen zu verbrennen, ist sehr alt, und wird 1684 von Nanci, einen Einwohner der Insel Scilly, erzählt.

Nach Wollaston enthält bekanntlich diejenige Varec-Art am meisten Jod, die eine blaugraue Farbe hat, leicht Feuchtigkeit anzieht, und dann schwarz wird, ein schwammigtes Gefüge hat und durch Säuren etwas Schwefelwasserstoff ausgiebt.

Wir wollen hierbei bemerken, dass die nützliche Abtheilung der Algen, die *Fucaceae*, nicht nur zur Gewinnung von Soda und Jod dienen, sondern, wie bekannt, auch anderweitigen Nutzen schaffen, als Nahrungs- und als Arzneimittel. Schon die Alten bedienten sich einiger *Fucus*-Arten zum Purpurfärben nach Plinius (*Hist. nat. lib. XXVI. Cap. X.*) und Horaz (*Ode V. lib. VII.*), die Zubereitung dieser Pigmente scheint aber verloren gegangen zu seyn; Pflanzen dieser Art sind aber *Fucus purpureus Esp.* (*Rytiphlaea tinctoria Agh.*), *F. coccineus Huds.* (*Delesseria plocamium Agh.*). Als Nahrungsmittel dienen, im nördlichen Europa: *Ulva latissima Linn.* *U. umbilicalis Linn.* (*Halymenia edulis Agh.*), *Laminaria saccharina*, *L. esculenta*, *L. digitata*; *Sargassum bacciferum*, *Fucus serratus*, *F. rubens*; *Ulva compressa* braucht man vorzüglich in Schottland und auf den Sandwichsinseln, so auch *Sphaerococcus thedus*, *Sph. lichenoides*, *S. crispus*. Einige Arten dieser Gattung sind bemerkenswerth wegen ihrer Farbenänderung. *Sphaerococcus ciliatus* ist im Meere olivenfarben, an der Sonne orangefarben und grün; *S. viridis* ist im Meere orangefarben, ausser demselben grün, in gemeinem Wasser röthlich. Viele Algen enthalten Zucker. *Fucus vesiculosus*, ist ein treffliches Viehfutter. Viele Arten geben eine Gallerte, besonders *Sphaerococcus gelatinus Agh.*, wovon die *Gelatina indi* kommen soll, und *Conferva coralloides*. Aus *Sphaererococcus tenax* bereiten die Chinesen einen guten Leim. Mehre Arten werden auch in der

ter und Pfeffer zubereitet oder mit Salz eingemacht gegessen. 100 Grm. liefern 0,059 Grm. Jod.

Jodgehalt anderer Pflanzen.

Von den samentragenden Pflanzen ist *Zostera marina* die einzige, in welcher bis jetzt Jod gefunden wurde, obgleich in sehr geringer Menge. Sie findet sich ausserordentlich häufig in der Nordsee, besonders an Sandbänken. Dass Cassola aus 1 Pfunde *Z. oceanica* 9 Gran Jod erhalten habe, bezweifelt Sarphati. Die Asche von 25 Kilogram *Z. marina* lieferte ihm nur 0,019 Grm. Kupferjodür, so dass in 100 Grm. der Pflanze nur 0,00005 Grm. Jod enthalten sind.

In *Salsola Kali*, *Plantago maritima* und *Nicotiana Tabacum* fand S. keine Spur von Jod.

Jodgehalt in Meerresten.

In der *erdähnlichen Masse*, die das Meerwasser bei der Ebbe an den Küsten zurücklässt, und die zum grossen Theil organischen Ursprungs zu seyn scheint, liess sich kein Jod auffinden. Eben so wenig liess sich Jod nachweisen in der Masse, welche den Küstenbewohnern unter dem Namen *Darry* bekannt ist, wenigstens bleibt es zweifelhaft, und die besonders aus Lagen von *Zostera marina* und *Fucus*-Arten besteht, zu einer dem Rasentorf ähnlichen Masse mit Sand zusammengebacken, Brom fand sich aber viel darin.

Jodgehalt in Thieren.

Sarphati wendet sich nun zur Betrachtung des Jodgehaltes in Thieren. Nach Holl soll sich bekanntlich in einem Insekte (*Fucus foetidissima*) Jod finden. Die meisten Meerthiere, in welchen bis jetzt Jod gefunden wurde, gehören zu den Gelatinosen und Mollusken. Diejenigen davon, die S. untersuchte, gehörten zu den Klassen der *Polypora*, *Acalepha*, *Echinodermata*, *Crustacea*, *Acephala* u. s. w. Diese Thiere enthielten alle Spuren von Jod, aber die Schwierigkeit, dieselben Geschöpfe in einer hinreichenden Menge zu sammlen, verhinderte eine quantitative Bestimmung des Jods.

Von Pflanzenthieren untersuchte S. mehre Schwämme; in den Spongien ist bekanntlich schon von mehren Chemikern ein Jodgehalt nachgewiesen. Spuren von Jod fand S. in *Spongia oculata Esp.*, *Gorgonia flabellum L.*, *Flustra foliacea L.*, in einigen Sertularien und Tubularien. Von den Medusinen untersuchte S. mehre Arten der Gattungen *Rhizotoma* und *Cyana*, die auf den holländischen Küsten auf Sandbänken gesammelt werden. Da diese Thiere schon nach einigen Tagen zerfliessen, so liessen sie sich nur an Ort und Stelle untersuchen, die genaue Bestimmung der Arten war nicht möglich. S. son-

derte die Thiere in blaue und grüne und trennte von den weissen blaugerandeten den blauen Rand; in den ungefärbten, wie in den gefärbten Theilen fand sich ein nicht unbedeutender Gehalt von Jod, zugleich mit Brom.

Jod und Brom fand Sarphati auch in *Asterias rubens L., Crangon vulgaris v. d. Höven, Mytilus edulis L., Pleuronectes Flesus L.* Balard und Cassola fanden bekanntlich in den Crustaceen Gattungen *Doris*, *Venus* und *Ostrea* Jod; in den Eiern von *Buccinum nudutum* konnte S. kein Jod entdecken.

Ist in Meerwasser um Holland Jod enthalten?

Mehre Chemiker führen einen Gehalt von Jod im Meerwasser an. Sarphati konnte aber in dem Meerwasser bei Kattwyk, bei der Insel Texel und aus dem Y kein Jod finden.

Sarphati handelt hierauf über die Verbreitung des Jods im Allgemeinen, und hat seiner Schrift tabellarische Uebersichten beigefügt über die Körper, in welchen bis jetzt Jod gefunden wurde, woraus wir ausheben, dass nach

Jod in *Sphaerococcus crispus* u. *Helmintochorton.*

de Vry (1834) im *Fucus Carragaheen, Sphaerococcus crispus*, kein Jod sich finden sollte, Sarphati fand aber Jod darin, und ist dieses bekanntlich später auch darin von andern aufgefunden. Auch im *Helmintochorton,* worin schon andere Jod nachwiesen, van Rossum aber keines finden konnte, erwies Sarphati die Anwesenheit von Jod.

Allgemeine Bemerkungen über das Vorkommen des Jods.

Im Allgemeinen lässt sich schliessen, dass das Jod in der Natur stets gleichzeitig mit Chlor und wahrscheinlich auch mit Brom vorkomme; dass alle Meerpflanzen und alle Meerthiere niederer Ordnung Jod enthalten; wo sich Brom findet, wird auch in der Regel Jod vorhanden seyn, nicht dasselbe dürfte es mit Chlor seyn, da sich viele Pflanzen finden, die Chlor enthalten, aber keine Spur von Jod und Brom. Die Pflanzen und Thiere nehmen das Jod aus dem Meerwasser auf, worin sie leben, und dieses Wasser muss daher einen beständigen und keinen zufälligen Gehalt an Jod führen. Obwohl dieser Gehalt, wo man ihn fand, in Verhältniss sehr gering ist gegen den in den Meerpflanzen, so dürfte sich dieses erklären lassen, dadurch, dass, wie aus der Physiologie der Pflanzen bekannt ist, diese einige Bestandtheile vorzugsweise anziehen.

Darstellung von Jod und Brom.

Nach Barruel.

Bei der gewöhnlichen Methode der Darstellung des Jods, Behandlung der Mutterlaugen der Varec-Soda mit concentr. Schwefelsäure, findet ein nicht unbedeutender Verlust an Jod statt, weil bei der Destillation ein Theil des Jods entweder als Jodwasserstoffsäure oder als Chlorjod übergeht. Soubeiran hat zwar vorgeschlagen (*Journ. de Pharmac. XIII.* 427), das Jod aus den Mutterlaugen durch schwefels. Kupferoxyd zu fällen, und dann das entstandene Jodkupfer durch Mangansuperoxyd zu zerlegen, die Umsicht aber, welche dieses Verfahren erfordert, um alles Jod aus den Mutterlaugen abzuscheiden, lässt schwerlich eine fabrikmässige Anwendung derselben zu. Bussy giebt nun (im *Journ. de Pharmacie. XXIII.* 27.) folgende auf ein von Barruel entdecktes Verfahren sich stützende Methode an.

Die Varec-Mutterlaugen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Mangansuperoxyd gemengt und das Gemenge in einem eisernen Kessel unter Umrühren bis zum Rothbraunglühen erhitzt, um die Schwefelverbindungen und unterschweflichtsauren Salze in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Zeigen sich während des Glühens violette Dämpfe, so mindert man die Hitze, um keinen Verlust an Jod zu erleiden. Nach vollkommner Zersetzung des calcinirten Rückstandes, was man daran erkennt, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure weder Schwefelwasserstoffgas noch Schwefel aus der Probe frei macht, löst man denselben in Wasser auf, zu 36° C., und leitet in die Auflösung unter stetem Umrühren einen Strom von Chlorgas, worauf sich das Jod als ein schwarzes Pulver ausscheidet, welches man aus einer Glasretorte destillirt, um es krystallinisch zu erhalten.

Man muss bei dieser Methode vor allem darauf sehen, dass man keinen Ueberschuss von Chlor in die Flüssigkeit bringt, und deshalb, wenn man glaubt, dass die Jodausscheidung bald vollendet seyn möchte, muss man eine Probe machen, den Gasstrom unterbrechen und auf die Oberfläche der Flüssigkeit leiten, wo, im Fall noch Jodür in der Flüssigkeit vorhanden ist, ein Häutchen von Jod auf der Oberfläche sich bildet, was nicht eintreten kann, wenn das Jod abgeschieden ist, wo die Flüssigkeit schnell sich aufklärt und nur schwach röthlich gefärbt bleibt.

Darstellung von Brom.

Zur Darstellung des Broms giebt Bussy folgendes Verfahren an. Wenn man aus den Varecmutterlaugen auf die oben beschriebene

Weise das Jod ausgeschieden hat, und zwar nur mit der Menge Chlorgas, die zur Fällung des Jods nothwendig war, so sind darin noch die Brommetalle enthalten, aus welchen man das Brom ausscheidet, indem man 1250 der Mutterlaugen mit 32 gepülvertem Mangansuperoxyd und 24 engl. Schwefelsäure aus einer tubulirten Glasretorte destillirt, die mit einem tubulirten Kolben verbunden ist, der wieder durch eine Glasröhre mit einer Vorlage communicirt. Die Verbindungen müssen ziemlich genau ineinander gerieben seyn, um Kitte und Stopfen zu vermeiden, die durch das Chlor zerstört werden würden. Der Inhalt der Retorte wird zum Kochen gebracht, worauf das Brom mit etwas Wasser in Form ölartiger rother Streifen in dem Kolben sich verdichtet. Wenn die rothen Dämpfe nicht mehr erscheinen, wird die Arbeit beendet. Durch gelindes Erwärmen des Kolbens destillirt man nun das Brom aus demselben in die Vorlage über, ohne dass man nöthig hat, den Apparat aus einander zu nehmen.

Darstellung von Jod in Schottland.

Nach Whytelaw wird das Jod in Schottland auf folgende Weise bereitet. Der durch Verbrennen von *Fucus palmatus* an der Westküste gewonnene Kelp wird mit siedendem Wasser übergossen, aus der gesättigten Lösung scheidet sich durch Erkalten viel Chlorkalium ab, durch Verdunsten u. s. w. lässt man Kochsalz und kohlens. Natron auskrystallisiren, die Mutterlauge in einem Bleikessel mit $\frac{1}{8}$ ihres Volums Schwefelsäure vermischen, 24 Stunden lang offen stehen, wodurch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff fortgehen und gegen Ende ein Geruch nach Schweflichtsäure eintritt, der aber bald aufhört, dann krystallisirt schwefelsaures Natron. Die klare saure Flüssigkeit wird jetzt in einen bleiernen Destillationsapparat gebracht, dessen Ableitungsröhre in eine Reihe sogenannter Vorstösse geht, der Kessel wird im Sandbade zu ohngefähr 65° C. erhitzt, dann Mangansuperoxyd zugesetzt, das Ableitungsrohr angekittet, die Temp. auf 100°C. erhöhet, nicht höher. Bei dieser Temp. geht Jod allein mit Wasserdünsten fort und sammelt sich in dem vorgelegten Glase. Sollte die Temp. auf 115 oder 119° C. steigen, so bildet sich Chlorjod, welches bei 100° C. nicht mehr statt hat. Bei dieser Behandlung erfordert die Jodentwicklung nur $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ der gewöhnlich vorgeschriebenen Menge von Schwefelsäure. Die im Destillationsgefäss zurückbleibende Flüssigkeit wird fortgegossen. Wird sie zum Klären hingestellt, so setzt sich darin Jodblei und ein *Doppelsalz von Jodblei und Jodnatrium* ab.

Doppelsalz von Jodblei u. Jodnatrium.

Die Fabrik von Whytelaw soll wöchentlich 1500 Unzen Jod anfertigen, das fast gänzlich nach Frankreich geht. Wozu man dort die grosse Menge Jod verwendet, ist noch nicht bekannt. (*Berzelius Jahresb. Nr.* 16. 80. *Poggend. Annal. XXXIX.* 199.)

Jodverbindungen.

Zersetzung der Jodsäure durch Electricität.

Arthur Connell zeigt in dem *Philos. Magaz. and Annals of Philos.* (3 *Ser. T. X.* 94.) an, in Bezug auf Versuche von Solly über die Wirkung der voltaischen Electricität auf Jodsäure, dass die Auflösung dieser Säure in Wasser durch ein Voltasches Electrometer keine directe Zersetzung anzeigt, sondern dass am positiven Pole Sauerstoff frei werde, im Verhältniss wie bei Zersetzung des Wassers, während Jod am negativen Pole sich absondert, in Folge der secundären Wirkung des Wasserstoffs im Zustande des Freiwerdens. Es wurden nun einige Versuche mit trockner und geschmolzener Jodsäure angestellt, was aber eine Schwierigkeit darbietet, wegen des Umstandes, dass wenn dieselbe völlig frei von Wasser ist, ihr Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt durch Hitze nahe zusammen fallen. Es wurde Jodsäure eine beträchtliche Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten, bis kein Wasser sich mehr entwickelte und ein Theil der Säure zersetzt war. Der trockne und harte Rückstand wurde in eine gebogene Glasröhre gebracht, worin Platindrähte, die mit den beiden Enden einer Batterie von 50 Paar zweizölligen Platten verbunden wurden, das oben erwähnte Galvanometer wurde ebenfalls in den Strom eingeführt. Die Jodsäure wurde durch eine Weingeistlampe erhitzt, und sogleich fand eine beträchtliche Abweichung der Nadel statt. Obgleich der Strom deutlich war, so liess sich doch nicht mit Gewissheit sagen, dass die Säure durch Electricität zersetzt sey, weil die angewandte Hitze selbst hinreichend ist, eine Zersetzung und Verflüchtigung des Jods zu veranlassen, aber die Leitung ist so ausgezeichnet, dass man der Ansicht, die Zersetzung gehe mit dem electr. Strome an, beistimmen muss.

Chlorjod.

Soubeiran hat über das Chlorjod Versuche bekannt gemacht (*Journ. de Pharmacie XXIII.* 49.) Es scheint, dass die Verbindung, welche durch Behandeln von trocknem Jod mit einem Chlorüberschuss entsteht, für ein der Jodsäure entsprechendes Chlorid gehalten wird; über die Zusammensetzung des Chlorürs,

auf nassem Wege gebildet, scheint man auch nicht einig zu seyn. Man weiss aber, dass eine mit einem Ueberschuss von Chlor bereitete farblose Auflösung von Jod in Wasser, mit Kali gesättigt, ein Gemenge von Jodat und Chlorür giebt, ohne Präcipitation von Jod. Die Umstände, unter welchen dies Chlorür sich bildet, sind aber noch wenig bekannt.

Soubeiran liess über 1 Grm. trocknes Jod 5-6 Stunden lang ausgetrocknetes Chlorgas strömen, unter sehr mässigem Erwärmen, so dass das Jod so viel Chlor aufgenommen haben musste, als unter diesen Umständen möglich ist. Die Zusammensetzung dieses Chlorürs, zu verschiedenen Zeiten dargestellt, erwies sich beständig zu:

3 At. Chlor	45,67
1 — Jod	54,33
	100.

Das Chlorür, welches man auf dem trocknen Wege erhält, entspricht also nicht der Jodsäure, und wenn man es mit einem Alkali sättigt, so scheidet sich Jod ab, wie auch Liebig bemerkte, das sich nachher im weitern Alkalizusatz auflöst. Es muss also aus 3 At. Chlor und 1 At. Jod bestehen, eine Zusammensetzung, deren entsprechende Sauerstoffverbindung wir noch nicht kennen.

Wenn man Jod in 4 Th. Wasser verbreitet, die Flüssigkeit kalt hält und einen grossen Ueberschuss von Chlorgas hineinleitet, so wird die Flüssigkeit nicht entfärbt und behält stets eine gelbe Farbe. War das Jod aber in 20 Th. Wasser verbreitet, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit sich ganz entfärbt und nur vom Chlorüberschuss etwas gelblich bleibt.

Die Analyse der gelben Flüssigkeit giebt etwas mehr als 3 At. Chlor auf 1 At. Jod, oder zur selben Zeit, wo das Jod-Terchlorid entsteht, bildet sich auch etwas Perchlorid (Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure). Auch wenn man auf dem trocknen Wege operirt mit nicht ausgetrocknetem Jod, so bildet sich ein leichter Ueberzug von Jodsäure auf den Wänden des Kolbens.

Das ungefärbte flüssige Chlorür setzt kein Jod ab, wenn man es mit kohlens. Natron sättigt, und will man es als eine binäre Verbindung von Jod und Chlor betrachten, so ist kein Zweifel, dass sie der Jodsäure nicht entspricht, und man dürfte geneigter seyn, die zwei Säuren gebildet in der Auflösung anzunehmen.

Nach Serullas soll durch einen vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu dem ungefärbten Chloride eine gelb-

liche Materie sich niederschlagen, die er für das der Jodsäure entsprechende Chlorid mit 5 Atomen hielt. Soubeiran aber fand, dass das Chlorid, welches durch Schwefelsäure aus dem ungefärbten flüssigen Jodchlorür sich absetzt, ebenfalls Terchlorid ist; im Augenblick der Präcipitation scheidet sich dabei Chlor aus.

Serullas hat noch ein Jodchlorür dargestellt mittelst trockner Jodsäure und trocknem salzsaurem Gase und hielt nach den Umständen der Bildung das Produkt für ein Chlorid mit 5 At. Chlor. Auch dieses Chlorür aber ist nach Soubeiran, der dasselbe darstellte und die Krystalle analysirte, das Terchlorid.

Das Jodchlorid mit 5 At. Chlor ist also bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Die Verbindung, welche sich durch direkte Einwirkung von Chlor auf trocknes oder auf in 4 Th. Wasser verbreitetes Jod bildet, enthält 3 At. Chlor, eben so wie das, welches entsteht durch Einwirkung von chlorwasserstoffsaurem Gase auf Jod, und wenn man Auflösungen von Jodsäure- und Chlorwasserstoffsäure mit Vorsicht mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermischt, in den beiden letzten Fällen werden $\frac{2}{5}$ des Chlor frei.

Auffindung und Scheidung von Chlor, Brom und Jod.

Methode, kleine Mengen von Chlormetallen in grossen Mengen von Brom- u. Jodmetallen darzuthun.

Es ist zwar leicht, kleine Mengen von auflöslichen Jodmetallen und auch von Brommetallen in grossen Mengen von Chlormetallen zu entdecken, aber schwerer ist es, kleine Mengen von Chlormetallen in grossen Mengen von Brom- und Jodmetallen aufzufinden. H. Rose hat hierzu Anleitung gegeben in *Poggend. Annal. XL.* 632. Wird Bromnatrium mit einem Ueberschuss von chromsaurem Kali und von concentr. Schwefelsäure in einer kleinen tubulirten Retorte, die mit einer Vorlage verbunden ist, worin sich Ammoniakflüssigkeit befindet, erhitzt, so entwickelt sich nur reines Brom, das in dem Ammoniaküberschuss zu einer farblosen Flüssigkeit sich auflöst. Ist aber Chlornatrium bei dem Bromnatrium vorhanden, so bildet sich bei diesem Versuch bekanntlich chromsaures Chromchlorid, dessen Farbe mit der des reinen Broms zwar viel Aehnlichkeit hat, mit Ammoniak aber eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit bildet, worin man leicht die Gegenwart der Chromsäure entdecken kann. Es ist zu rathen, keine

grosse Quantitäten anzuwenden, weil durch starkes Aufschäumen ein Uebersteigen des Inhalts der Retorte erfolgen könnte.

Bei Anwendung von 0,012 Grm. Chlornatrium und 0,640 Grm. Bromnatrium bekommt man schon Anzeigen von Chromsäure im Ammoniak, aber nicht durch gelbe Färbung desselben, sondern wenn man die ammoniakalische Auflösung bis zur Trockne verdampft und den geglüheten Rückstand mit Phosphorsalz auf Kohle der Löthrohrflamme unterwirft. 0,053 Grm. Chlornatrium und 0,580 Grm. Bromnatrium geben eine deutlich gelb gefärbte ammoniakalische Flüssigkeit.

Bei der Bildung des chromsauren Chromchlorids entwickelt sich viel Chlor. Rose glaubte, dass bei einem Ueberschuss von chromsaurem Kali und Schwefelsäure gegen das Chlormetall das freie sich entwickelnde Chlorgas zu dem Chlor im Chromchloride in einem bestimmten Verhältnisse stehen würde, und dass die Menge des Chlors in einem Gemenge von Chlor- und Brommetallen auf diese Weise auch quantitativ sich bestimmen lasse. Diese Vermuthung fand sich beim Versuch aber nicht bestätigt.

Wird ein Gemenge von Jodkalium und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali auf dieselbe Weise behandelt, so entsteht kein chromsaures Chromchlorid, sondern erst entwickelt sich Chlorgas, und erst später Joddampf, so dass sich kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalls sehr überwiegend ist (12 Jodkalium mit 50 - 60 Chlorkalium), zeigt sich chromsaures Chromchlorid, und die ammonialische Flüssigkeit in der Vorlage färbt sich gelblich. Man kann also das Chlorkalium im Jodkalium nicht auf die Weise entdecken, wie im Bromkalium.

Die beste Methode, Chlorkalium im Jodkalium zu finden, dürfte folgende seyn, die sich auf die schon von Gay-Lussac beobachtete grosse Schwerlöslichkeit des Jodsilbers im Ammoniak stützt. Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaures Silber, als noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird, und darauf Ammoniak im Ueberschuss. Entsteht nach Umschütteln und Filtriren in der Flüssigkeit, durch Uebersättigung mittelst Salpetersäure, nur eine Opalisirung, so war das Jodkalium ganz oder doch fast rein von Chlormetall, dessen Gegenwart nach der Uebersättigung durch Salpetersäure durch einen Niederschlag von Chlorsilber sich zeigen würde.

Scheidung des Broms von Chlor.

Auch Osann hat sich mit Versuchen über Scheidung von Brom und Chlor beschäftigt. Seine Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten des Chlor- und Bromsilbers gegen Licht. Setzt man frisch bereitetes Chlor- und Bromsilber der Einwirkung des Tageslichtes aus, so wird das Chlorsilber früher violett als das Bromsilber, nach einiger Zeit aber wird das Bromsilber grauschwarz, dunkler als das Chlorsilber, welches violett erscheint. Will man nun eine wässrigte Auflösung von Chlor- und Bromsalzen analysiren, so wird sie mit Schwefelsäure versetzt und langsam destillirt. Man hält nun Probegläschen, beide bis zu einer gewissen Höhe mit verdünnter Silbersolution gefüllt, und kleine Trichterchen mit Filter bereit, lässt von Zeit zu Zeit die übergehenden Tropfen in eines der Probegläschen fallen, und giebt während dem in ein anderes einen Tropfen Salzsäure. Die Niederschläge werden auf dem Filter dem Lichte ausgesetzt. Da die Chlorwasserstoffsäure flüchtiger ist als die Bromwasserstoffsäure, so wird zuerst Chlorwasserstoffsäure, dann eine Mischung beider, und zuletzt Bromwasserstoffsäure übergehen. Man wiederholt diese Operation mit gleichen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit zweimal, zuerst, um zu sehen, wenn man anfangen muss, das Uebergehende auf Bromwasserstoffsäure zu prüfen, und zweitens, um bei diesem Moment die Destillation zu unterbrechen. Ist dieser eingetreten, also die Chlorwasserstoffsäure fortdestillirt, so giesst man die Flüssigkeit aus der Retorte in ein passendes Gefäss und fällt sie mit salpeters. Silberoxyde. Bei einer grösseren Menge Flüssigkeit mischt man sie dem Volume nach und fällt nur einen gewissen Theil mit salpetersaurem Silberoxyd, und berechnet das Resultat auf das Ganze. Der Fehler, der dadurch entsteht, dass man die Destillation zu früh oder zu spät unterbricht, kann umgangen werden, wenn man gerade in der Hälfte der Zeit, in welcher das Uebergehende eine gleiche Mischung von beiden Säuren ist, zu destilliren aufhört. Der dadurch entstehende Fehler ist so gering, dass man dieses Verfahren als quantitativ genau ansehen kann.

Damit die Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure nicht in Brom und Schweflichtsäure sich zersetzen, wendet man die zu destillirende Flüssigkeit verdünnt an, wo dann die Bromwasserstoffsäure eben so wie die Chlorwasserstoffsäure sich abscheidet.

Scheidung des Jods von

Für die Trennung des Jods von Brom und Chlor hat Osann ein Verfahren angegeben,

Brom und Chlor. welches sich auf die Eigenschaft der Arsenichtsäure gründet mit Jodkalium eine in kaltem Wasser unauflösliche Verbindung zu bilden. Die Auflösung der Chlor-, Brom- und Jodsalze wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Kali gesättigt, bis zum Kochen erhitzt und mit einer concentr. Auflösung von Arsenichtsäure oder arsenichtsaurem Ammoniak versetzt, zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Wasser übergossen. Das ungelöst bleibende ist die erwähnte Verbindung, die, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Das Filtrat wird mit etwas Bleioxyd digerirt, um die freie Hydrothionsäure wegzunehmen, darauf mit salpeters. Silberoxyd gefällt, und aus dem Jodsilber das Jod berechnet. (*Poggend. Annal. XXXIX.* 370.)

Medicinische Präparate von Jod und deren Wirkungen.

Andrew Buchanan hat über med. Jodpräparate und den Wirkungen des Jods seine Resultate klinischer Beobachtungen in der *Glasgow royal Infirmary* in der *Lond. med. Gazette Jul.* 1836. vergl. *v. Froriep's Neue Notiz. I.* 76, bekannt gemacht. Es wurde das Jod in ungeheuren Gaben gereicht, so dass manche Patienten in Zeit von einem Monat $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Pfund nahmen, ohne dass ein schädlicher Einfluss auf das Allgemeinbefinden sich gezeigt hätte, allerdings ist es ungewiss, dass diese grossen Quantitäten wirklich absorbirt und nicht meistens durch die Nieren wieder ausgeleert wurden. Die Präparate, welche B. anwandte, sind:

Gebrauch grosser Gaben von Jod.

Jodstärke. Die Darstellung ist folgende: 24 Gran Jod, mit wenig Wasser angerieben, werden mit 1 Unze Stärkmehl nach und nach innig gemischt. Das Präparat wird bei sehr mässiger Wärme getrocknet und in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Darstellung und Gaben.

Wird das Jod frei angewandt, sey es in Tinctur, in den Lugolschen Tropfen, oder in sonst einer Form, wo das Jod nicht in Verbindung, so kann man höchstens eine Dosis von 3 Gran in 24 Stunden reichen, und auch darnach entsteht oft Erbrechen, Magenschmerz und Reizung des Darmkanals. Wird die Dosis getheilt, und als sehr verdünnte Lugolsche Solution gereicht, so kann man ohne Nachtheil auf 6 Gran steigen. Die nachtheiligen Einwirkungen rühren also von localer Reizung her. Buchanan vermuthete daher, dass die Jodstärke, wegen der vollkommenen Umhüllung des Jods

sowohl als auch wegen der leichten Verdaulichkeit des Stärkmehls, eine besonders gut geeignete Form für die innerliche Anwendung des Jods seyn müsse, und dieses fand sich bestätigt. Es wurde erst mit 10 Gran Jodstärke, also ½ Gran Jod, angefangen, und nach und nach bis zu einer Unze dreimal täglich gestiegen, also 72 Gran Jod in einem Tage. Es zeigte sich nicht das mindeste unangenehme Symptom, obgleich die Secretionen und namentlich der Harn mit Jod so imprägnirt waren, dass er durch Salpetersalzsäure schwarz wurde; in den Stuhlgängen fand sich keine Spur weder von Jodstärke noch von freiem Jod. Die Jodstärke wird also eben so vollkommen absorbirt, als ein anderes Jodpräparat.

Darstellung und Gaben.

Jodwasserstoffsäure. Sie wird nach folgender Vorschrift bereitet. 330 Gran Jodkalium und 264 Weinsteinsäure werden jedes in 1½ Unzen Wasser aufgelöst, die Auflösung vermischt, das ausgeschiedene saure weinsteinsaure Kali durch Filtriren entfernt, und dann der Flüssigkeit so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass sie 50 Drachmen oder 6 Unzen 2 Drachmen beträgt. Diese Auflösung der Jodwasserstoffsäure enthält in einer Drachma 5 Gran Jod. Diese Säure ist zu medicinischem Gebrauch völlig geeignet, schmeckt angenehm sauer, ist durchsichtig, leicht gelb, mit der Zeit aber, durch theilweise Zersetzung weingelb, und zuletzt roth.

Das Jod wird bekanntlich im Magen in Jodwasserstoffsäure umgewandelt. Wird es in grossen Dosen gereicht, bei leerem Magen, so wird der Wasserstoff dazu zwar durch den Magensaft, grösstentheils aber wohl durch die Magenhäute hervorgebracht, die dadurch corrodirt werden. Bei der Jodstärke aber giebt das Stärkmehl während der Verdauung den Wasserstoff ab, und verhindert so die corrodirende Wirkung des Jods, daher schien es passend, dem Magen die Zubereitung der Jodwasserstoffsäure ganz zu ersparen, und diese letztere gleich statt des freien Jods anzuwenden. Der Erfolg entsprach den Erwartungen.

Mit dem Gebrauch der nach obiger Formel bereiteten Jodwasserstoffsäure wurde nach und nach gestiegen bis auf ½ Unze dreimal täglich (= 60 Gran Jod), und selbst ausnahmsweise bis auf 1 Unze dreimal täglich. Die Resultate dieser Versuche ergaben, dass das Mittel bei hinlänglicher Verdünnung nicht reizend wirkt, nämlich wenn die Säure keine Zersetzung erlitten hat, wodurch sie freies Jod enthalten würde; dass es absorbirt wird und wie freies Jod wirkt. Den Uebelstand einer eingetretenen Zersetzung hebt

man durch Zusatz von etwas Stärkmehl, wo das frei gewordene Jod zu Jodstärke wird.

Ueber die Wirkung desselben.

Jodkalium kann man nicht als ein Gift betrachten. Schon Magendie hat es bis zu 60 Gran täglich in getheilten Dosen gegeben. Buchanan stieg bis zu einer halben Unze täglich. Diese grossen Dosen wurden unter andern auch gegeben, um zu bestimmen, welchen Theilen das Jod sich mittheile. Bei einem jungen Manne fanden sich Blutwasser und Blutkuchen des aus dem Arme gelassenen Blutes mit Jod imprägnirt, nach 4 Stunden nachdem er 2 Drachmen Jodkalium eingenommen hatte, auch 5 Stunden nach einer gleichen Dosis fand sich Jod in der durch eine Punction herausgelassenen Synovialflüssigkeit aus dem wassersüchtigen Knie eines Knaben, so wie nach 10 Stunden nach dem Einnehmen in der Flüssigkeit einer grossen Hydrocele bei einem alten Manne.

Physiologische Wirkungen.

Das Jod und die Jodwasserstoffsäure sind in ihrer physiologischen Wirkung eben so verschieden als Chlor und Salzsäure. Das Jod wirkt wie Chlor als corrodirendes Reizmittel, und diese locale Wirkung ist alles, was man, streng genommen, dem Jod zuschreiben kann, weil es nicht absorbirt wird. Die übrigen dem Jod zugeschriebenen Wirkungen gehören der Jodwasserstoffsäure an, oder es sind secundäre, von dem durch Jod bewirkten entzündeten Zustande des Nahrungskanals abhängige Wirkungen.

Die Jodwasserstoffsäure besitzt die eigentliche alterirende Kraft, welche man dem Jod selbst zugeschrieben hat. Im concentrirten Zustande ist sie wahrscheinlich eben so corrodirend als Salzsäure, verdünnt aber verliert sie alle reizenden Eigenschaften und wirkt gar nicht lokal auf den Darmkanal. Sie ist äusserst leicht absorbirbar, so dass Quantitäten, die 2 Unzen Jod enthalten, täglich ganz aufgenommen und mit dem Blute gemischt werden. Es ist schon angegeben, dass das Jod in den Flüssigkeiten dieser Höhlen angetroffen wird, und eben so ausserordentlich reichlich trifft man es im Urin, im Speichel, in den Thränen, im Nasenschleim ebenfalls, so wie in der Milch, obgleich in letzter in verhältnissmässig kleinen Mengen. In dem Schweiss dagegen und in der Jauche von Geschwüren, zu deren Heilung das Jodpräparat auch in grossen Gaben gegeben wurde, liess sich kein Jod entdecken. Das Jodkalium wird auch sehr leicht von der Haut absorbirt. Von den beiden grossen alterirenden Mitteln, Jod und Quecksilber, hat das erste vor dem letzten den Vorzug, dass es auch in

reichlichen Dosen genommen, nicht die schädlichen Einwirkungen hervorbringt, die man beim Quecksilber bemerkt.

Schwefel.

Vorkommen.

In Pflanzen.

Die Untersuchung der Pflanzen auf einen etwaigen Schwefelgehalt durch Prüfung des darüber abdestillirten Wassers mit Metallsalzen, dürfte nicht in allen Fällen ausreichend seyn, Creuzburg giebt daher folgende Methode an, um den Schwefel in Pflanzen aufzusuchen. Die zu untersuchende Pflanze wird mit schwacher Aetzkalilauge in einer Tubulatretorte digerirt, und ein Streifen weisses Filtrirpapier, mit Bleizuckerlösung getränkt, und darauf mit kohlens. Kalilösung bestrichen, wodurch sich Bleioxyd ausscheidet, was in den Fasern hängen bleibt, bereit gehalten. Nachdem die Pflanze mit dem Kali einige Zeit erhitzt war, wird durch den Tubulus der Retorte verdünnte Schwefelsäure in überschüssiger Menge auf einmal eingegossen und verschlossen, der Tubulatur zugleich das Papier mit angehängt, welches dann, im Fall die Pflanze Schwefel enthält, sogleich sich schwärzt. (*Buchn. Repert. VIII.* 2. *R. S.* 61.)

Schwefelsäure.

Verbindung von Schwefelsäure mit Schweflichtsäure

Eine bestimmte Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Schweflichtsäure ist von H. Rose entdeckt worden. Die Bildung derselben ist nur bei Vermeidung einer jeden Spur von Wasser möglich. Zur Darstellung wird Schweflichtsäuregas erst in eine erkältete Vorlage und dann durch ein, wenigstens 4 Fuss langes mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet, aus welchem das Gas langsam in die wasserfreie Schwefelsäure geleitet wird. Das Glas, worin sich die Schwefelsäure befindet, wird ohngefähr nur bis zum Frostpunkte des Wassers erkältet, damit die entstehende Verbindung nicht freie condensirte Schweflichtsäure enthalten könne. Wenn sich eine gewisse Menge der Flüssigkeit gebildet hat, wird sie von der festen überschüssigen Schwefelsäure in ein kleines Glas abgegossen. So wie ohngefähr einige Grammen der Verbindung erzeugt sind, hört die Bildung auf, weil das Chlorcalcium in der Röhre die Schwefelsäure nicht mehr so vollkommen trocknet, wie im Anfange der Operation.

Die Verbindung ist flüssig; im reinen Zustande farblos, raucht stark und verflüchtigt sich an der Luft, mit Wasser braust sie auf unter Entwicklung von Schweflichtsäure, durch die geringste Menge Feuchtigkeit wird sie zersetzt. Leitet man trocknes Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so erhält man eine Mengung von wasserfreiem schwefelsauren und schweflichtsaurem Ammoniak.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht die, wie man sie in der Unterschwefelsäure annehmen kann ($\dddot{S} + \ddot{S}$), sondern 2 Atome Schwefelsäure gegen 1 Atom Schweflichtsäure ($2\dddot{S} + \ddot{S}$) oder

Schwefelsäure	71,42
Schweflichtsäure . . .	28,58
	100.

Würde man die Schweflichtsäure hier als Base betrachten, so wäre die Zusammensetzung der der neutralen schwefels. Salze analog, in welcher die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Basis. (*Poggend. Annal.* XXXIX. 173.)

Bildung und Zusammensetzung einer Verbindung von Schweflicht-, Schwefel-Salpetersäure.

Bei der Bildung der Schwefelsäure setzt in den Bleikammern, wo ein Riss oder eine Oeffnung in einiger Höhe über dem mit Wasser bedeckten Boden vorkömmt, eine weisse salzartige Substanz sich ab. Sie bildet kleine Schuppen, schmeckt sehr sauer und zerfliesst an der Luft zu einer Flüssigkeit, die blos Schwefelsäure ist. In Wasser geworfen entsteht schwaches Aufbrausen von Salpetergas, und es bleibt eine Auflösung von Schwefelsäure.

Davy hielt diese Substanz für eine Verbindung von Salpetersäure mit Schweflichtsäure, Henry schloss, dass sie aus Untersalpetrichtsäure und Schwefelsäure bestehe. Thomas Thomson hat diese Substanz einer neuen Untersuchung unterworfen, und schliesst darnach, dass sie bestehe aus

1 At. Salpetersäure	6,750
5 — Schweflichtsäure	20,000
3 — Wasser	3,375
	30,125.

Dass Salpetersäure und nicht Untersalpetrichtäure darin enthalten sey, schliesst Th. daraus, dass mit der Schweflichtsäure wirklich Salpetersäure in die Bleikammer geleitet wird, welche durch keinen der vorhandenen Stoffe in Untersalpetrichtsäure verwandelt werden kann. Die Analyse beweist nicht, dass aller Schwefel als Schwefelsäure vorhanden war. Thomson glaubt nach den gefundenen Ver-

hältnissen, dass $\frac{2}{5}$ desselben Schwefelsäure und $\frac{3}{5}$ Schweflichtsäure waren. Bei dieser Annahme sieht man leicht ein, wie das Atom Salpetersäure, indem es 3 Atome Sauerstoff abgiebt, die 3 Atome Schweflichtsäure in Schwefelsäure umändert, während die so zersetzte Salpetersäure als Stickstoffoxydgas entweicht. Hiernach dürfte die Zusammensetzung seyn:

3 At. Schweflichtsäure	12
2 — Schwefelsäure	10
1 — Salpetersäure	6,75
1 — Wasser	1,125
	29,875.

In der Regel enthält die weisse Substanz 1 — 1,5 Procent schwefelsaures Blei. (*Records of general Scienc. Aug.* 1836. *Dingler's polytechn. Journ. LXII.* 113.)

Schwefelsäure in gerichtlich chem. Hinsicht.

Ueber die Ermittlung der Schwefelsäure in gerichtlich-chemischer Hinsicht hat Franz Simon in *Poggendorff's Annalen* (*XLI.* 643) eine Abhandlung mitgetheilt. Nach Beleuchtung der Methoden von Orfila und Christion bemerkt er: Es werden zwei Fälle eintreten, wo der Chemiker, wenn auch gleich eine überraschend grosse Menge Schwefelsäure durch Baryt nachgewiesen wird, nicht mit unbedingter Sicherheit von der Gegenwart *freier* Schwefelsäure sprechen kann, nämlich da, wo dieselbe noch bei Lebzeiten des Vergifteten mit einem Antidot (Seifenlauge, Magnesia u. s. w.) vollkommen neutralisirt wurde, und da, wo die in den zu untersuchenden Substanzen anwesenden feuerbeständigen Basen hinreichen, die Schwefelsäure zu sättigen, wenn auch im Allgemeinen zu erwarten steht, dass in den zu untersuchenden Substanzen mehr Schwefelsäure sich vorfindet, als zur Sättigung der feuerbeständigen Basen zu erwarten ist.

Kann nun der Chemiker in Folge seiner Untersuchung sich nur dahin aussprechen, dass eine aussergewöhnlich grosse Menge Schwefelsäure vorhanden war, auch eine saure Reaction beobachtet wurde, eine Vergiftung durch Schwefelsäure zwar möglich, doch nicht auf chemischem Wege mit Bestimmtheit zu erörtern ist, und es spricht dann das Resultat der Section für die Schwefelsäure-Vergiftung, so möchte diese durch die zwar unbestimmte chemische Analyse dennoch genügend constatirt seyn.

Ist aber mehr freie Schwefelsäure vorhanden, als die Neutralisirung feuerbeständiger Basen zugleich vorhandener Salze erfordert, so hat die Darlegung freier Schwefelsäure

keine Schwierigkeit. Man kann folgende zwei Methoden anwenden.

1) Die zu untersuchenden Substanzen werden auf ein Colatorium gebracht und ausgewaschen, die abgelaufene Flüssigkeit mit *reinster* Salpetersäure anhaltend erhitzt, um die organischen Materien, und besonders das Eiweiss zu zerstören. Von dem filtrirten, klaren und von organischen Beimengungen möglichst freiem Fluidum, nimmt man einen bestimmten Theil, dampft ein und glühet den Rückstand in einem offenen Porzellantiegel, laugt ihn nach Erkalten mit salpetersaurem Wasser aus, und fällt mit Barytlösung. Aus dem gewonnenen schwefels. Baryt berechnet man diejenige Menge Schwefelsäure, *die, als an feuerbeständige Basen gebunden zu betrachten*, in der ganzen Flüssigkeitsmenge vorhanden ist. Aus dem andern Theile der Flüssigkeit wird nun ebenfalls die Schwefelsäure durch Baryt gefällt, und aus dem hierdurch gewonnenen schwefelsauren Baryt die Quantität Schwefelsäure berechnet, welche überhaupt in der ganzen Flüssigkeit zugegen war. Ist hierbei mehr Schwefelsäure erhalten, als beim ersten Versuche, so ist der Ueberschuss als *freie Schwefelsäure* zu betrachten. Besondere Versuche ergeben, dass die schwefelsauren Salze des Kali, Natron und der Magnesia, wenn man sie mit solchen organischen Stoffen, als sich im Magen finden, einäschert, nicht zum Theil in Schwefelmetalle dabei verwandelt werden, auch werden jene schwefelsauren Salze von Ammoniaksalzen, von salzsaurem Ammoniak oder essigsaurem Ammoniak, nicht in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Ammoniak entweicht.

2) Die zweite Methode beruhet auf der Unlöslichkeit der schwefelsauren Salze in starkem Alkohol. Sie ergiebt sich aus folgenden Versuchen. Eine Mischung organischer Stoffe, wie sie sich im Magen befinden können, wurde mit einer Quantität schwefelsauren Salzes, etwas Kochsalz und Chlorwasserstoffsäure versetzt, in solchen Mengen, dass sie gewiss das Maximum, wie sie in Magenflüssigkeiten sich vorfinden, erreichten, dann in zwei Theile getheilt, dem einen Theile setzte man 10 Tropfen concentr. Schwefelsäure zu. Beide Flüssigkeiten wurden zu einem syrupsartigen Rückstand verdampft, und dieser mit 8 Theilen Alkohol von 96 % vermischt, wodurch ein grosser Theil der Salze und organischer Materien gefällt wurde. Die durch Ablagerung klar gewordenen Flüssigkeiten wurden abgegossen, bis auf $\frac{1}{6}$ in sehr mässiger Wärme verdunstet, und der Rückstand, welchen sie hinterliessen, wiederum mit 8 Thei-

len Alkohol von 96% versetzt. Aus den Auflösungen setzte sich noch etwas organische Materie und Salz ab; sie wurden davon wieder klar abgegossen, bis auf $\frac{1}{6}$ Rückstand verdampft, und dieser mit kaustischem Kali neutralisirt, worauf die Flüssigkeiten im Dampfbade verdampft und gegen Ende mit Salpetersäure versetzt wurden, theils um das freie Kali zu sättigen, theils um durch einen Ueberschuss von Salpetersäure, die etwa gebildete Schwefelweinsäure zu zersetzen. Der nach dem Verdampfen verbliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, und beide Auflösungen mit salzsaurem Baryt versetzt. In *beiden Flüssigkeiten fiel schwefels. Baryt nieder*, in der, welche ursprünglich die freie Schwefelsäure enthielt, das *Fünffache* an Gewicht des andern — aber nicht so viel als den 10 Tropfen concentr. Schwefelsäure entsprochen hätte.

Diese Versuche zeigen, dass zwar die schwefelsauren Salze auf diese Weise nicht vollkommen entfernt werden können, dass aber die freie Schwefelsäure durch den grossen Ueberschuss von schwefelsaurem Baryt als untrüglich dargethan angesehen werden muss. Man wird diese Methode mit Erfolg anwenden können, *wenn man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Quantität der Salzbasen bestimmt, eine für die Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnete Menge schwefelsaurer Salze in einem gleichen Verhältniss Wasser löst, und diese, so wie die eigentlich zu untersuchende Flüssigkeit, ganz gleich wie oben behandelt.* Fällt dann am Schluss der Untersuchung die Menge des schwefelsauren Baryts in der zu untersuchenden Flüssigkeit grösser aus, als in der zum Gegenversuch bestimmten, so darf man den Ueberschuss als *frei zugegen gewesene Schwefelsäure* betrachten.

Diese Methode kann man nur da anwenden, wo die zu untersuchende Flüssigkeit wirklich sauer reagirt, also kurze Zeit nach der Vergiftung, so dass schwefelsaures Ammoniak noch nicht darin zu vermuthen ist. In den Organen, wo die eigentliche Lebensthätigkeit den rein chemischen Act überwiegt, findet man kaum Spuren von Ammoniaksalzen, so im Magensaft, und in den Flüssigkeiten dieser ganzen Gegend, es sey denn, sie wären von aussen hereingebracht. Schwefelsaures Ammoniak kommt aber nicht als Arzneimittel vor, auch sonst nicht in den Gewerben. Stösst man daher bei Untersuchungen von Schwefelsäure auf schwefels. Ammoniak, so kann es nur da statt finden, wo durch längere chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Theile oder durch die Selbstentmischung der anima-

lischen Stoffe Ammoniak sich bildete. Es ist daher die grösste Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass wenn schwefels. Ammoniak vorgefunden wird, dieses *sich im Körper durch Zugegenseyn freier Schwefelsäure bildete*, und wird es in grösserer Menge vorgefunden, so kann es ohne Zweifel nur durch hier anwesend gewesene Schwefelsäure entstanden seyn, und damit in gerichtlich medicinischen Fällen dieser gleich gesetzt werden. Schwefels. Kali, -Natron und -Magnesia werden durch das in Folge der chemischen Entmischung entstehende Ammoniak ihrer Schwefelsäure nicht beraubt. Es ist daher auch längere Zeit nach dem Tode noch eine Vergiftung mit Schwefelsäure nachzuweisen, wenn auch keine saure und selbst eine ammoniakalische Reaction vorhanden wäre. In diesem Fall wird man nach der ersten Methode verfahren. Der Rückstand der einen Hälfte der Flüssigkeit wird, wie oben angeführt, eingeäschert, wodurch das schwefelsaure Ammoniak entweicht, und darnach die Schwefelsäure in den feuerbeständigen Salzen bestimmt, die andere Hälfte der Flüssigkeit wird dann mit Baryt gefällt; die Mengen des schwefels. Baryts berechnet man aus beiden Versuchen auf die ganze Flüssigkeit, und die Differenz ergiebt die Menge der mit dem Ammoniak als schwefelsaures Ammoniak zwar verbunden gewesenen oder doch früher als frei anzunehmenden Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoff.

Benutzung auf Schwefelsäure.

Um in Fabriken das Schwefelwasserstoffgas, welches ungenutzt entweicht, zu verwenden, verwandelt Maughan dasselbe in Schwefelsäure. Durch eine geschlossene Kammer von der Form eines umgekehrten liegenden Halbcylinders gehen der Länge nach drei Cylinder, deren jeder innerlich in acht oder mehr Kammern getheilt ist, deren jeder mit einem konischen Mundstück nach oben sich öffnet. In jede dieser Kammern öffnen sich nach unten zwei Röhren, von denen die eine mit einem Luft oder Sauerstoffgas haltenden Gasometer communicirt, die andere aber das Schwefelwasserstoffgas zuführt. So strömt zu dem Mundstück jeder Kammer ein Gemenge von atmosph. Luft oder Sauerstoff und Schwefelwasserstoffgas aus, welches sich nach Oeffnung des Deckels der Kammer leicht entzünden lässt. Diese Flammen schlagen nun an einen oberhalb durch die Kammer gehenden Cylinder von Platinblech und erhalten ihn rothglühend; dieser Cylinder steht einerseits mit einer bleiernen, Wasser enthal-

tenden Vorlage in Verbindung, andererseits durch einen gebogenen absteigenden Schenkel mit einer Oeffnung im untern Theile der Kammer. Dieser letztere Schenkel ist auch durch eine mit Hahn versehene Röhre mit dem Luftgasometer verbunden. Die durch die Verbrennung des Gasgemisches entstehende Schweflichtsäure hat nebst den zugleich erzeugten Wasserdämpfen keinen andern Ausweg, als durch den Platincylinder, in welchem sie bei Rothglühhitze wieder mit einem Luftstrom zusammentritt und zu Schwefelsäure verbrennt, die sich in der bleiernen Vorlage sammelt. (*Lond. Journ.* 1837. *Jul.* 222; *Polytechn. Centralbl.* 1837. 1077.)

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu kohlens. Alkalien und Erden, so wie der Kohlensäure auf Sulfhydrate, hat Dr. Buchner jun. näher untersucht. Schon Fuchs fand bei seiner Analyse des Schwefelwassers von Schweighof am Tegernsee, dass der Schwefelwasserstoff dieses Wassers durch Kochen nicht völlig ausgetrieben werde, sondern ein Theil in Hyposchweflichtsäure sich umwandelt, und eigens deshalb angestellte Versuche zeigten, dass die Carbonate der Alkalien und Erden durch die Hydrothionsäure zum Theil zersetzt werden, indem ein unterschweflichts. Salz sich bildet. (*Kastn. Archiv VII.* 101.) Aehnliche Beobachtungen sind von Henry jun. und Vauquelin gemacht worden.

Verhalten von Schwefelwasserstoff und kohlens. Salze in Mineralwässern.

Die Versuche von Buchner jun. bestätigen nun völlig, dass Schwefelwasserstoff aus Auflösungen, die zugleich kohlensaure Verbindungen enthalten, durch Erwärmen nicht völlig ausgetrieben werden kann, indem ein Theil davon im Hyposulfit sich umwandelt. In Schwefelwasserstoff-Wässern, die zugleich kohlens. Verbindungen enthalten, wird der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand auch immer auf ein gebildetes unterschweflichts. Salz zu prüfen seyn, und mit Recht vermuthet Fuchs, dass in den natürlichen *warmen* Schwefelwässern ein Hyposulfit präexistire.

Verhalten von Schwefelwasserstoff gegen Carbonate.

Werden Auflösungen von einfach und doppelt kohlens. Alkalien mit Schwefelwasserstoff geschwängert, so färbt sich die Flüssigkeit und enthält neben unzersetztem Carbonat Schwefelwasserstoff, Schwefelmetall (Sulfhydrat) und etwas Hyposulfit. Beim Erwärmen unter Luftzutritt aber bildet sich nur Hyposulfit, wenn der Sauerstoff der Luft in nöthigen Menge einwirkt; ist dieser aber völlig abgeschlossen, so enthält die Auflösung neben unzersetztem Carbonat nur Sulfhydrat. Die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs

in Unterschweflichtsäure geschieht also durch den Sauerstoff der Luft.

Wenn man kohlens. Baryt oder kohlens. Strontian in Wasser verbreitet und anhaltend Schwefelwasserstoff durchströmen lässt, filtrirt und kocht, so bekommt man eine Auflösung von reinem unterschweflichts. Baryt oder -Strontian. Eben so werden die Auflösungen der erdigen Carbonate im kohlens. Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, besonders die kohlens. Magnesia. Beim Erhitzen fällt der grösste Theil der Basis als einfaches Carbonat nieder, die darüber stehenden Flüssigkeiten geben mit Bleioxydauflösung nur eine weisse Trübung, mit Silberauflösung aber einen im ersten Augenblick weissen, schnell gelblich, gelbbraun und bald schwarz werdenden Niederschlag, die Auflösung des neutralen *salpeters. Quecksilberoxydes* bringt damit eine starke eigelbe Fällung hervor, mit Salzsäure angesäuert, trüben sie sich, scheiden Schwefel aus und entwickeln Geruch nach Schweflichtsäure, kurz, sie sind Auflösungen von unterschweflichts. Erden.

Vorzügliches Reagens auf unterschweflichts. Salze.

Bei dieser Gelegenheit bestätigt auch *Dr.* Buchner die Vorzüglichkeit des von Wakkenröder angegebenen Reagens auf unterschweflichts. Salze, des salpeters. Quecksilberoxydes. Die Auflösungen der unterschweflichts. Salze geben nämlich mit der so viel als möglich neutralisirten Flüssigkeit des salpetersauren Quecksilberoxydes einen flockig käsigen Niederschlag, dessen schöne citrongelbe Farbe durch einen Ueberschuss des Reagens ins Eigelbe und Gelblichweisse übergeht. Von überschüssigen unterschweflichts. Salzen wird der Niederschlag etwas aufgelöst, während der Rückstand allmälig dunkelbraun bis schwarz wird. Noch sehr geringe Mengen der Hyposulfite sind an der entstehenden citrongelben Färbung der Flüssigkeiten erkennbar, auch wenn schweflichts. oder schwefelsaure Salze zugleich vorkommen. Essigsäure löst den Niederschlag nicht auf, durch Salpetersäure wird er hellgelb und weiss, durch Salzsäure und Salmiak gelb, röthlichgelb, durch kohlens. Ammoniak schwarz, indem der Niederschlag in seine Bestandtheile, Schwefelquecksilber und salpeters. Quecksilberoxyd, zerlegt wird. Schwefels. Salze erzeugen mit diesem Reagens auch einen Niederschlag, dieser ist aber lebhafter gelb, in Essigs. und Salpeters. leichtlöslich. (*Wackenroder's Anleit. zur qualit. chem. Analyse.* S. 360.)

Vollständige Zersetzung

Um zu sehen, ob die Zersetzung der Carbonate durch Schwefelwasserstoff vollständig

der Carbonate durch Schwefelwasserstoff.

geschehen kann, liess *Dr.* Buchner in eine verdünnte Auflösung von kohlens. Natron anhaltend Schwefelwasserstoff gehen. Die Flüssigkeit war gänzlich in doppeltkohlens. Kali und Kaliumsulfhydrat verwandelt. Die Umbildung des Bicarbonats in Sulfhydrat ging von nun an langsam zwar von statten, aber nach fortgesetzter rascher Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas erfolgte sie vollständig. Kohlensaurer Kalk in geringer Menge in Wasser aufgelöst, wird durch Schwefelwasserstoff langsam in Bicarbonat und Calciumsulfhydrat verwandelt. Die völlige Zersetzung zu Sulfhydrat findet aber erst nach langer Zeit statt, durch Erwärmen bei Luftzutritt werden die Sulfhydrate dann bald in Hyposulfite verwandelt.

Kohlensäure und Sulfhydrate.

Andrerseits kann nun auch die Kohlensäure den Schwefelwasserstoff aus seinen alkalischen und erdigen Verbindungen austreiben. Eine Auflösung von Kalischwefelleber oder von Kaliumsulfhydrat giebt an der Luft stets einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit enthält nach einiger Zeit kohlens. Kali. Lässt man in eine Auflösung von Calciumsulfhydrat, erhalten durch Sättigung von Kalkmilch mit Hydrothionsäure, bei Luftabschluss Kohlensäure strömen, so wird Schwefelwasserstoff frei, kohlens. Kalk gefällt, der sich im Kohlensäureüberschuss wieder auflöst. Durch Erhitzen schlägt sich dann kohlens. Kalk nieder, und die Flüssigkeit enthält unterschweflichts. Kalk, aber kein Calciumsulfhydrat mehr. Wenn man durch Calciumsulfhydratlösung bei Abschluss der Luft Kohlensäure einströmen lässt und erwärmt, so wird alle Hydrothionsäure ausgetrieben und es bildet dann sich kein unterschweflichts. Kalk. Die Sulfhydrate der Alkalimetalle verhalten sich eben so unter diesen Umständen.

Schwefelwasser.

Bei mehren Schwefelquellen scheint es erwiesen zu seyn, dass der Schwefelwasserstoff ursprünglich im gebundenen Zustande darin vorkömmt, und erst beim Erwärmen durch die gleichzeitig vorhandene Kohlensäure ausgetrieben werde. In den meisten Fällen denkt man sich aber die Hydrothionsäure im freien Zustande aufgelöst. Da nun einerseits Schwefelwasserstoff die Carbonate, andrerseits Kohlensäure die Sulfhydrate zersetzen kann, so dürfte in allen Fällen ein Theil der Hydrothionsäure gebunden seyn, und dieser Antheil müsste sich in dem durch Verdampfen des Wassers erhaltenen Rückstande als Hyposulfit vorfinden. Wird Schwefelwasserstoffgas und

Kohlensäuregas mit so viel concentr. Auflösung von Aetzbaryt, oder Kalkwasser oder Kalilauge abgespeert, als die Kohlens. erfordert, so entsteht in der Flüssigkeit ein Carbonat und Bicarbonat, und eine dem letztern entsprechende Menge Sulfhydrat; nach einigem Erwärmen war das letzte in Hyposulfit verwandelt.

Schwefelwasserstoff und Salzlösungen.

Wenn in die wässrigen Auflösungen von *essigsaurem Kali, – Natron und – Baryt, ameisens. Natron, neutralen weinsteins. Kali, boraxs. Natron, salpeters. Kali* und *schwefels. Natron* längere Zeit Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, so findet man nach Erhitzen der Flüssigkeit, zur Verjagung der Hydrothionsäure, geringe Mengen eines Sulfhydrats oder Hyposulfits. *Nicht* aber ist dieses der Fall, wenn die Auflösungen von *neutralem und saurem oxals. Kali, saurem weinsteins. Kali, chlors. Kali, Chlorkalium, Jodkalium, Chlornatrium* und *Eisencyankalium* denselben Versuchen unterworfen werden.

Diese Erfahrungen sind nicht ohne Wichtigkeit für einige chemische Präparate. Bei Darstellung von *essigsauren Alkalien* mit essigsaurem Bleioxyd, wo man einen Bleigehalt aus der Flüssigkeit durch Hydrothionsäure entfernt, wird sich immer etwas Hyposulfit bilden, welches, wenn gleich seine Menge unbedeutend ist, doch das Präparat verunreinigt. Bei der Darstellung von *essigs. Baryt* mit Schwefelbaryum und Essigsäure, erzeugt sich, wenn man dabei nicht einen beträchtlichen, nachher mit kohlens. Baryt zu sättigenden Ueberschuss von Essigsäure anwendet, stets etwas unterschweflichts. Baryt, dessen Menge durch den in einer Auflösung des Schwefelbaryums immer schon vorhandenen unterschweflichts. Baryt noch vermehrt wird.

Schwefelmetalle.

Zersetzen Sauerstoffsalze.

Auf ähnliche Weise, wie es bei den Oxyden der Fall ist, vermögen die auf *nassem* Wege dargestellten Schwefelmetalle Oxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, indem diese zu einem Sulfuret werden, während das vorher mit dem Schwefel verbunden gewesene Metall zu Oxyd wird, und sich mit der Säure verbindet, die vorher mit dem gefällten Metall verbunden war. So wird gefällt durch *Schwefelblei:* salpeters. Silberoxyd, salzs. Eisenoxyd, salpeters. Kupferoxyd, *nicht:* salpeters. Kobaltoxyd, salpeters. Cadmiumoxyd, salpeters. Manganoxydul, schwefels. Nickeloxyd.

Schwefelkobalt fällt: essigs. Bleioxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Nickeloxyd, salpeters. Silberoxyd; *nicht:* schwefels. Manganoxydul.

Schwefeleisen fällt: salpeters. Bleioxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Silberoxyd; *nicht:* salpeters. Kobaltoxyd, schwefels. Manganoxydul, salpeters. Nickeloxyd.

Schwefelcadmium fällt: salpeters. Bleioxyd, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Silberoxyd; *nicht:* salpeters. Kobaltoxyd, salzs. Eisenoxyd, schwefels. Manganoxydul, salpeters. Nickeloxyd.

Schwefelmangan fällt: essigs. Bleioxyd, salpeters. Kobaltoxyd, salzs. Eisenoxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Nickeloxyd, salpeters. Silberoxyd.

Schwefelkupfer fällt: salpeters. Silberoxyd; *nicht:* essigs. Bleioxyd, salpeters. Kobaltoxyd, salzs. Eisenoxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Manganoxydul, salpeters. Nickeloxyd.

Schwefelnickel fällt: essigs. Bleioxyd, salzs. Eisenoxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Silberoxyd, *nicht:* salpeters. Kobaltoxyd, schwefels. Manganoxydul.

Schwefelsilber fällt *nicht:* essigs. Bleioxyd, salpeters. Kobaltoxyd, salzs. Eisenoxyd, schwefels. Cadmiumoxyd, schwefels. Kupferoxyd, schwefels. Manganoxydul, salpeters. Nickeloxyd.

Vorstehendes zeigt, dass von den untersuchten acht Schwefelmetallen das Schwefelmangan alle, das Schwefelsilber keine der vorstehenden Metallauflösungen fällt, dass Silber also die grösseste, das Mangan die geringste Verwandtschaft zum Schwefel hatte.

Wenn man diese Reihe so ordnet, dass irgend eins der Metalle als Schwefelverbindung die Auflösung der nachfolgenden Metalle unverändert lässt, während es alle vorhergehenden fällt, so würde man folgende Verwandtschaftsreihe bekommen: *Silber*, *Kupfer*, *Blei*, *Cadmium*, *Eisen*, *Nickel*, *Kobalt*, *Mangan*. Eine Ausnahme besteht darin, dass Schwefeleisen das salpeters. Bleioxyd fällt, während salzs. und salpeters. Eisenoxyd, wenn auch nur partiell, vom Schwefelblei gefällt wird.

Diese Erfahrungen können für die analytische Chemie von Nutzen seyn, und lassen sich vielleicht zur Reindarstellung von Kobaltoxyd und Nickeloxyd und zur Trennung der Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel u. s. w. benutzen. (*Erdmann's Journ. f. pract. Chem.* X. 353.)

Verbrennungen von Metallen mit Schwefel.

Ueber Verbrennungen einiger Metalle mit Schwefel hat *Dr.* Winkelblech Versuche angestellt. Die Verbrennung der Körper durch Sauerstoff findet, mit einigen Ausnahmen, in der Regel in höheren Temp. statt, als die durch Chlor, welches mit vielen Körpern, Antimon, Arsen z. B., schon bei Eiskälte sich verbindet. Der Schwefel scheint in dieser Beziehung zwischen Sauerstoff und Chlor zu stehen, indem seine Affinität zu den Metallen meist bei Temperaturen erwacht, die wenig über den Schmelzpunkt des Schwefels fallen.

Kupfer.

Das Kupfer macht davon eine Ausnahme, indem es schon bei gewöhnlicher Temp. mit dem Schwefel unter Feuererscheinung sich verbindet, ein Beispiel der Vereinigung zweier vollkommen starrer Körper *). Das Kupfer wie der Schwefel müssen hierzu in höchst fein zertheiltem Zustande sich befinden. Das Kupfer bereitet man durch Reduction eines möglichst lockern Oxydes, wie man es durch Glühen des kohlens. Kupferoxydes erhält mittelst Wasserstoffgas.

Wenn man 2 Atome dieses Metallpulvers und 1 At. Schwefelmilch, beide vorher über Schwefelsäure getrocknet, mit Vermeidung eines Drucks, der Erhitzung hervorbringen könnte, zusammenreibt, so geräth das Pulver, wenn es homogen geworden, plötzlich in dunkles Rothglühen und wird zu Schwefelkupfer von schöner blaulicher Farbe. Soll der Versuch gelingen, so muss genau das obige Mengen-Verhältniss genommen werden; gleiche Atome Schwefel und Kupfer vereinigen sich auch dann nicht, wenn der Mörser stark erhitzt wird. Erwärmt man den Mörser zu 20 bis 30°, so braucht man die Materialien vorher nicht zu trocknen, und der Versuch gelingt dann auch öfters mit Schwefelblumen.

Nickel, Kupfer und *Mangan.*

Das Nickel vereinigt sich bald über dem Schmelzpunkte des Schwefels mit demselben und macht eine bedeutende Menge Wärme frei, lässt man chemisch zertheiltes Nickel durch Schwefelgas fallen, so bildet dasselbe darin eben so wie das Antimon im Chlor einen Feuerregen. Diese Eigenschaft kommt auch dem Kupfer und in geringem Grade dem Mangan zu. Ausserdem eignet sich das Nickel zu zeigen, dass es eben so gut bei dem Schwefel fortbrennende und nicht fortbrennende Körper giebt, wie bei dem Sauerstoff.

*) Vergl. auch die Versuche von Brandes über Jod und Antimon.

Werden gleiche Atome Schwefelmilch und Nickelstaub innig gemischt, und berührt man die Mischung mit einer glimmenden Sprengkohle, so entzündet sich das Gemenge und brennt bis auf den Boden des Glases fort; es war also hinreichend, durch das glühende Kohlenspähnchen nur einige Partikelchen des Gemenges bis auf die Vereinigungstemperatur zu erheben, und so viel Wärme dadurch frei zu machen, dass die zunächst liegenden Theile vollkommen vorgewärmt werden. Behandelt man dagegen ein Gemisch von Schwefel und Blei ganz auf dieselbe Weise, so verbinden sich nur die von der Kohle unmittelbar berührten Partikeln zu Schwefelblei. Hier reicht also die freigewordene Wärme nicht zu der Vereinigungstemp. hin, wenn man aber noch äussere Wärme zugeführt, indem man das Probierglas vor der Berührung einige Minuten in heisses Wasser hält, so pflanzt sich die Verbrennung fort. Bei einer Mischung von Antimon und Schwefel findet aber auch unter diesen Umständen kein Fortbrennen statt.

Blei und Antimon.

Eisen.

Das Eisen brennt zwar nicht im Schwefel, aber doch im Schwefelgase fort, wenn seine Masse nicht zu stark ist; auch kann es zu einem Beispiel dienen, dass beim Schwefel, eben so wie beim Sauerstoff, ein Körper durch einen andern angezündet werden kann. Bringt man eine eiserne Klavierseite von No. 11 in Schwefelgas, so findet keine Einwirkung statt, befestigt man aber an dem untern Ende des Drahts etwas Kalium oder Natrium, so entzündet sich dieses im Schwefelgase, erhitzt die Drahtstelle bis zum Rothglühen, wodurch das Eisen sich weiter entzündet und bis zu der Stelle fortbrennt, bei der es aus dem Schwefelgase tritt, das Schwefeleisen rollt in geschmolzenen weissglühenden Kügelchen herab. Die zu verbrennenden Drähte wendet man am besten spiralförmig gewunden an, die man anfertigt, indem man den Draht um ein Glasstäbchen wickelt, über der Spirituslampe ausglüht und das Glasstäbchen dann herauszieht.

Kupfer.

Auch das Kupfer kann durch Mithülfe zum Verbrennen in Schwefelgas gebracht werden. Ein dünnes Kupferstäbchen wird spiralförmig mit dünner Klavierseite umwunden in das Schwefelgas gebracht. Man sieht alsdann deutlich zuerst das Kupfer erglühen, wobei das entstandene Schwefelkupfer nicht schmilzt, sondern die Gestalt des Stabes behält, bald aber entzündet sich auch das Eisendrähtchen, verbrennt mit hellem Lichte, und vermöge

seiner hohen Temp. durchschmilzt es den entstandenen Schwefelkupferstab überall, wo es denselben berührt.

Blei und Zinn.

Auch Blei und Zinn entzünden sich durch blosses Eintauchen in das Schwefelgas. Vom Zinn muss man ganz schmale Streifen Staniol nehmen, wenn das Entzünden gelingen soll. Blei aber übertrifft das Kupfer an Effect und es lassen sich noch viel dickere Bleistreifen als Kupferstreifen anwenden. (*Annalen der Pharmacie. XXI.* 34.)

Schwefelsaure Metallsalze.

Zersetzung durch Kohle.

Ueber die Verschiedenheit der Produkte der Zersetzung schwefelsaurer Metallsalze durch Kohle, je nach der dabei verwandten verschiedenen Temperatur, hat Gay-Lussac eine Reihe von Versuchen bekannt gemacht. (*Annales de Chem. et de Phys. LXIII.* 431.) Sie beweisen, wie wichtig es ist, bei chemischen Operationen, die verschiedene Resultate geben können bei ungleichen Temp., die Wärme genau zu regeln.

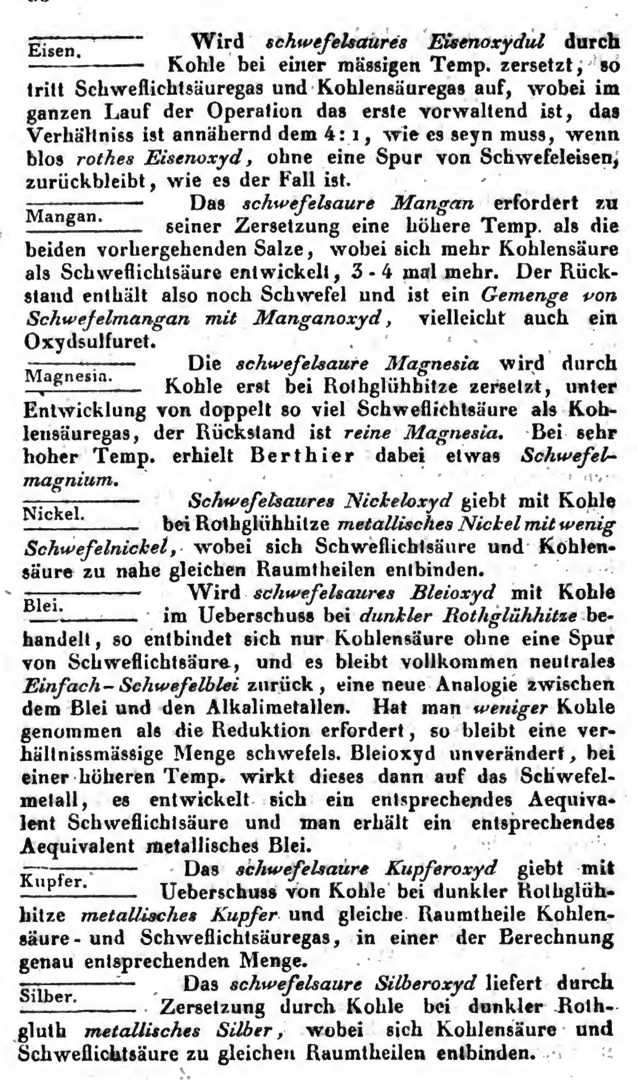
Zink.

Wird *schwefelsaures Zinkoxyd* mit Kohle (es wurde überall geglüheter Kienruss angewandt) in einer Glasröhre *dunkelroth* geglüht, so entwickelte sich Schweflichtsäure- und Kohlensäuregas in Volum wie 2 : 1. Es bleibt Kohle und *Zinkoxyd* zurück, ohne metallisches Zink oder Schwefelzink. Die Schwefelsäure war also allein zersetzt, sie hatte an den Kohlenstoff $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffs abgetreten zur Bildung von Kohlensäure, und da der Sauerstoff sein gleiches Volum Schweflichtsäuregas erzeugt, so muss auch obiges Volumverhältniss herauskommen. Wird der erhitzte Rückstand bis zum *Kirschrothglühen* gebracht, so wird dann das Oxyd zu *metallischem Zink.*

Wird das Gemenge von schwefels. Zinkoxyd und Kohle in einer Porcellanretorte schnell zum *Weissglühen* gebracht, so entwickelt sich zuvor Schweflichtsäure in dem Augenblick, wo die Hitze das Gemenge durchdringt, dieses hört aber bald auf, und es entbindet sich nur Kohlenoxyd mit etwas Kohlensäure und der Rückstand ist *Schwefelzink.*

Schwefelzink.

Berthier giebt an, zur Erzeugung von Schwefelzink wasserfreies schwefels. Zinkoxyd mit Kohle bei Weissglühhitze zu behandeln. Gay-Lussac hält es für besser, das Salz durch Schwefel zu zersetzen, anfangs bei dunkler Rothglühhitze, später bei höherer Temp., man erhält dabei viel Schweflichtsäure, die man benutzen kann.



Eisen. Wird *schwefelsaures Eisenoxydul* durch Kohle bei einer mässigen Temp. zersetzt, so tritt Schweflichtsäuregas und Kohlensäuregas auf, wobei im ganzen Lauf der Operation das erste vorwaltend ist, das Verhältniss ist annähernd dem 4 : 1, wie es seyn muss, wenn blos *rothes Eisenoxyd*, ohne eine Spur von Schwefeleisen, zurückbleibt, wie es der Fall ist.

Mangan. Das *schwefelsaure Mangan* erfordert zu seiner Zersetzung eine höhere Temp. als die beiden vorhergehenden Salze, wobei sich mehr Kohlensäure als Schweflichtsäure entwickelt, 3 - 4 mal mehr. Der Rückstand enthält also noch Schwefel und ist ein *Gemenge von Schwefelmangan mit Manganoxyd*, vielleicht auch ein Oxydsulfuret.

Magnesia. Die *schwefelsaure Magnesia* wird durch Kohle erst bei Rothglühhitze zersetzt, unter Entwicklung von doppelt so viel Schweflichtsäure als Kohlensäuregas, der Rückstand ist *reine Magnesia*. Bei sehr hoher Temp. erhielt Berthier dabei etwas *Schwefelmagnium*.

Nickel. *Schwefelsaures Nickeloxyd* giebt mit Kohle bei Rothglühhitze *metallisches Nickel mit wenig Schwefelnickel*, wobei sich Schweflichtsäure und Kohlensäure zu nahe gleichen Raumtheilen entbinden.

Blei. Wird *schwefelsaures Bleioxyd* mit Kohle im Ueberschuss bei *dunkler Rothglühhitze* behandelt, so entbindet sich nur Kohlensäure ohne eine Spur von Schweflichtsäure, und es bleibt vollkommen neutrales *Einfach-Schwefelblei* zurück, eine neue Analogie zwischen dem Blei und den Alkalimetallen. Hat man *weniger* Kohle genommen als die Reduktion erfordert, so bleibt eine verhältnissmässige Menge schwefels. Bleioxyd unverändert, bei einer höheren Temp. wirkt dieses dann auf das Schwefelmetall, es entwickelt sich ein entsprechendes Aequivalent Schweflichtsäure und man erhält ein entsprechendes Aequivalent metallisches Blei.

Kupfer. Das *schwefelsaure Kupferoxyd* giebt mit Ueberschuss von Kohle bei dunkler Rothglühhitze *metallisches Kupfer* und gleiche Raumtheile Kohlensäure- und Schweflichtsäuregas, in einer der Berechnung genau entsprechenden Menge.

Silber. Das *schwefelsaure Silberoxyd* liefert durch Zersetzung durch Kohle bei dunkler Rothgluth *metallisches Silber*, wobei sich Kohlensäure und Schweflichtsäure zu gleichen Raumtheilen entbinden.

Quecksilber. Das *schwefelsaure Quecksilberoxyd* giebt unter denselben Umständen metallisches Quecksilber, und die Kohlensäure und Schweflichtsäure entwickeln sich ebenfalls zu gleichen Volumen.

Zersetzung durch Wasserstoff. Die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen giebt analoge Resultate.

Phosphor.

Phosphoroxyd.

Darstellung. Nach Le Verrier ist die Darstellung des Phosphoroxydes auf folgende Weise am besten zu bewerkstelligen. In einem Ballon von 1 Liter Fassung, dessen Hals 1 Decimeter hoch und 2 Centimeter weit ist, bringt man etwas Phosphorsäure und darauf Phosphor, in kleine einen halben Grm. schwere Stückchen geschnitten und auf Papier getrocknet, in hinreichender Menge, um auf dem Boden des Ballons eine 2 Centimeter dicke Schicht zu bilden; hierauf giebt man wieder so viel Phosphorchlorür als nöthig ist, den Phosphor mit einer kleinen Schicht Flüssigkeit zu bedecken, worauf man den Ballon offen an der Luft stehen lässt, 10 bis 12 so vorgerichteter Ballons sind nöthig, um leicht 2 Grm. Oxyd zu erhalten. Nach 24 Stunden zeigt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine weisse dicke Kruste von phosphatiger Säure und unten am Phosphor und am Boden des Glases eine gelbe Materie, die eine Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorsäure ist, und Le Verrier phosphors. Phosphoroxyd nennt (*Phosphate d'oxyde phosphoreux*). Nach 24 Stunden scheint die Bildung ihr Maximum erreicht zu haben, man giesst dann Phosphorchlorür ab, und lässt die Phosphorstückchen nach und nach in kaltes Wasser fallen, welches sich durch Auflösen des phosphors. Oxydes gelb färbt. Diese Auflösung wird filtrirt, und wenn sie bis zu 80° C. erhitzt wird, zersetzt sie sich zu Phosphorsäure und eine gelbe flockigte fein zertheilte Materie, die zu Boden fällt, und das *Hydrat* des in Wasser fast unlöslichen Phosphoroxydes ist, welches man auf einem Filter sammelt, aber noch feucht wieder herunter nimmt und in einer Porcellanschale in der Leere über Schwefelsäure trocknet.

Das wasserleere Oxyd. Beim langsamen Trocknen bildet es rothe krystallinische Körnchen, die sich indess leicht zerreiben

lassen und ein schönes gelbes Pulver geben das *reine Oxyd* ohne Hydratwasser.

Diese Substanz nun enthält weder Chlor noch Wasserstoff, mit einer grossen Menge Kupferoxyd verbrannt, giebt es keine Spur Wasser, und wenn man es in verdünnter Salpetersäure auflöst, findet man in der Auflösung kein Chlor. Seine Zusammensetzung ist $Ph_4 + O$, es ist schwerer als Wasser, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Trocken ist es geschmack- und geruchlos, aus der Luft zieht es aber nach und nach Feuchtigkeit an, wird sauer und riecht schwach nach Phosphorwasserstoff; im Dunklen leuchtet es nicht. Ohne Zutritt der Luft leidet es bei 300° keine Zersetzung, wird aber lebhaft roth; etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers aber wird es rasch zersetzt, es destillirt Phosphor und vollkommen weisse Phosphorsäure bleibt zurück. Durch Chlor wird es in Phosphorsäure und in Phosphorchlorür verändert. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert, durch Schwefelsäure und Salpetersäure aber zersetzt, mit chlorsaurem Kali detonnirt es heftig schon bei leisestem Druck.

Das Hydrat.

Das Hydrat kann man mit warmen Wasser abwaschen, ohne dass es zersetzt wird, aber beim Trocknen verliert es in jedem Fall sein Wasser, so dass nur durch ein ganz besonders Verfahren sein Wassergehalt bestimmt werden kann. 100 des Hydrats geben 79,5 Oxyd und 20,5 Wasser. Die Zusammensetzung ist daher durch die Formel $Ph_4 O + H_4 O_2$ darzustellen. Das Hydrat ist in Wasser sehr wenig löslich, doch erlangt letztes dadurch die Eigenschaft, die Kupferauflösung zu schwärzen. Unter Wasser den Sonnenstrahlen ausgesetzt, zerfällt es zu Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Verbindungen mit Basen.

Das Phosphoroxyd verhält sich gegen mächtige Basen als eine Säure. Wenn man dasselbe aber mit den wässrigen Auflösungen der Alkalien behandelt, so wird es meist schnell zersetzt.

Mit Ammoniak.

Das völlig trockne Ammoniakgas verbindet sich unzersetzt mit dem Oxyde, und 100 des letztern absorbiren dabei 48—49 Ammoniak, worauf das Gewicht constant bleibt. Ist diese Verbindung eine bestimmte, so muss sie auf 1 Verhältniss, 214,52, Ammoniak 4423,1 Phosphoroxyd einschliessen, die 500 Sauerstoff enthalten. Dieses Salz correspondirt also einem Metallsalze, in welchem der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Base ist. An trockner Luft verliert die Ammoniakverbindung etwas Ammoniak, es hält aber immer

einen Theil zurück, welchen selbst schwache Säuren ihm nicht entziehen, sondern nur stärkere Säuren, z. B. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Mit Kali.

Wenn man Phosphoroxyd in eine concentrirte Auflösung von Kali in absolutem Alkohol bringt, so wird es schnell zersetzt, ohne Zweifel unter Zersetzung des Wassers des Kali, es entwickelt sich Wasserstoff, und es entsteht phosphors. Kali. Wenn die Auflösung aber verdünnt ist, so löst sich das Oxyd ohne Zersetzung auf, und zwar in einer dem Kali proportionellen Menge; die Auflösung ist roth, setzt man derselben aber nun noch mehr Oxyd zu, so entsteht eine Fällung, und nach und nach wird auch alles vorher aufgelöste Oxyd mit ausgeschieden.

Es existiren also zwei Verbindungen mit Kali, eine mit einem Ueberschuss desselben, die auflöslich ist, die andere mit weniger Kali, die in Alkohol unlöslich ist, sich aber schon beim Auswaschen selbst mit absolutem Alkohol zersetzt.

Mit Kalk und Baryt.

Die Auflösungen von *Kalk* und *Baryt* in Wasser zersetzen ebenfalls das Phosphoroxyd nur langsamer wie das Kali.

Wenn man Phosphor an der Luft verbrennt, so hinterlässt er bekanntlich einen rothen Körper, rothes Phosphoroxyd mit Phosphor gemischt, welches nach Pelouze aus 3 At. Phosphor mit 1 At. Sauerstoff besteht. Le Verrier macht es nun wahrscheinlich, dass das von ihm dargestellte Oxyd mit dem rothen Oxyde, wenn es rein, identisch ist, und dass das nach Pelouze's Verfahren wohl noch nicht ganz rein war. Auch das gelbe Oxyd wird in einer hohen Temp. roth, und verbindet sich dann nicht mehr mit Alkalien, verhält sich also dann wie das rothe Oxyd, und ist ihm auch sonst gleich.

Phosphors. Phosphoroxyd.

Das phosphors. Phosphoroxyd ist löslich in Wasser und in Alkohol, aus letzterm wird es durch Aether präcipitirt, und man erhält es dadurch frei von anhängender Säure, besonders wenn man dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Es enthält aber dann immer eine kleine Menge vegetabilischer Materie, von der man es nicht befreien kann. In diesem Zustande hat es eine Orangefarbe, ist leicht zu pulvern, geruchlos, schmeckt kaum merklich, und ist etwas hygroskopisch. Seine Auflösung in Wasser wird zersetzt in Phosphorsäure und Phosphoroxydhydrat. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich zu $\frac{3}{4}$ $Ph_2O_5 + Ph_4O$, sie

stellt also ein Sesquiphosphat dar, wollte man sie als eine ursprüngliche Verbindung als ein Oxyd betrachten, so würde die complicirte Formel $Ph_{22} O_{19}$ herauskommen.

Wenn man statt des Phosphorchlorürs Aether nimmt, und wie oben angeführt verfährt, so entsteht dieselbe Verbindung, aber sie enthält dann zugleich eine vegetabilische Materie, die nicht davon sich trennen lässt und noch näher zu untersuchen ist.

Das Phosphorchlorür und der Aether wirken bei der Darstellung des phosphors. Phosphoroxydes *nicht* als chemische Agentien, sie haben nur den Zweck, den Phosphor, welchen sie auflösen, in einen schicklichen Vertheilungszustand zu setzen, damit der Sauerstoff der Luft darauf wirken kann. Es entsteht unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft, wie die phosphorige Säure. Es frägt sich nun, unter welchen Umständen das eine oder andere entsteht.

Wenn man bei der Darstellung einen Aether anwendet, der nicht vom Wasser befreiet war, so entsteht nur phosphatige Säure. Dieses sollte darauf führen, dass dieselbe bei Mitwirkung von Wasser sich bildete, und die phosphatige Säure, welche man auf der Oberfläche des Produkts findet, würde sich aus der steten Feuchtigkeit erklären lassen. Aber wenn man Phosphorchlorür und einen Strom trockner Luft anwendet, so bildet sich auch viel phosphatige Säure. Es scheint also, dass diese sich bildet, wo mehr Sauerstoff in Wirkung kommen kann, daher das phosphors. Phosphoroxyd am Grunde der Flüssigkeit, die phosphatige Säure an der Oberfläche derselben entsteht.

Einwirkung des Lichts.

Bei der Untersuchung der Auflösungen des Phosphors in dem Phosphorchlorür, zeigte sich auch deutlich der Einfluss des Lichts darauf. Wenn man die Auflösung einige Stunden offen stehen lässt, um Sauerstoff zu absorbiren, und dann in einen kleinen Ballon giebt, den man oben zuschmilzt, so kann man die Auflösung *im Dunkeln* aufbewahren, ohne dass sie sich trübt. Setzt man sie aber dem Einfluss des *Lichtes* aus, so bildet sich im zerstreuten Lichte das Oxyd von gelber Farbe, im Sonenlichte das mit rother Farbe, die beide dieselbe Zusammensetzung haben, wie das oben untersuchte Oxyd. Das Oxyd war ohne Zweifel in der Flüssigkeit in Verbindung mit Säure aufgelöst, und wurde daraus durch das Licht präcipitirt.

Phosphorabsätze.

Hieraus erklären sich die oft häufigen Absätze von Phosphoroxyd, die man bisweilen in verschlossenen Flaschen mit Phosphor be-

merkt, ohne anscheinende Sauerstoffabsorbtion. Das Gas konnte lange an einem wenig erhellten Orte absorbirt seyn, und die Präcipitation erst unter Einfluss eines lebhafteren Lichtes vor sich gehen.

Phosphatige Säure.

Die Kenntniss des phosphors. Phosphoroxydes könnte auch wohl die Ansicht bestätigen, dass die phosphatige Säure eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen von Phosphorsäure und Phosphorichtsäure ist. (*Annales de Chim. et de Phys. LV.* 217.)

Arsenik.

Arsenichtsäure und Arseniksäure.

Auflöslichkeit in Wasser.

Ueber die Auflöslichkeit der Arsenichtsäure in Wasser sind bekanntlich viele Versuche angestellt, und die verschiedenen Chemiker haben dabei sehr abweichende Resultate erhalten, weshalb Taylor in London darüber neue Versuche unternahm. Diese ergeben, dass 1000 Th. siedendes Wasser, wenn sie auf 20 Gran undurchsichtige (porcellanartige) Arsenichtsäure gegossen, und unter öfterm Umschütteln damit stehen gelassen werden, nach Erkalten 2,53 Gran aufgelöst haben, oder $\frac{1}{395}$.

Wenn man in Wasser während des Kochens kleine Mengen Arsenichtsäure giebt, bis sich nichts mehr auflöst, und nun erkalten lässt, und nach mehren Tagen, wenn sich nichts mehr ausscheidet, die Auflösung untersucht, so ergiebt sich, dass unter diesen Umständen 1000 Wasser 27 Gran Arsenichtsäure aufgelöst hatten, oder $\frac{1}{58}$.

1000 Th. kochendes Wasser lösen 40,76 Arsenichts. oder $\frac{1}{24}$ auf. Die Heftigkeit des Kochens hat auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss; heftig kochendes Wasser löst in einer halben Stunde so viel Arsenik auf, als gelinde kochendes in einer Stunde. Wenn man eine Auflösung, die durch mehrstündiges Sieden des Wassers mit feingepulverter Arsenichtsäure bereitet wurde, in einem verkorkten Glase lange stehen lässt, 6 Monate, und die Auflösung von den ausgeschiedenen Krystallen abgiesst und untersucht, so enthalten 1000 Gran derselben 26 Gran oder $\frac{1}{38}$ Arsenichtsäure.

Wird durchsichtige fein gepülverte Arsenichtsäure nach und nach in kochendes Wasser getragen, so findet man, dass 1000 kochendes Wasser 46 Gran Arsenichts. aufgelöst haben,

$\frac{1}{21}$, und nach völligem Erkalten 1000 Gran Wasser 18,7 oder $\frac{1}{53}$ aufgelöst hallen.

Die Auflöslichkeit der zwei Varietäten der Arsenichtsäure ist nicht immer sehr verschieden, obwohl Guibourt und mehre andre es angeben. Man kann wenigstens, wenn die Auflösung unter gleichen Umständen erfolgt, für alle praktischen Zwecke sie als gleich betrachten. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. 3 Ser. XI.* 403.)

Auflöslichkeit der Arsenichtsäure in Fetten.

Eine verdienstliche Arbeit über die Arsenichtsäure und Arseniksäure, in Bezug auf deren Auflöslichkeit in Fetten, hat K. v. Grundner unternommen (*Buchn. Repert. LXI.* 289.). Es erhellt daraus, dass die Arsenichtsäure von fetten Körpern aufgenommen wird, diese mögen rein oder ranzig, wasserfrei oder etwas wasserhaltig seyn. Es findet hierbei eine blosse Lösung statt, und keine Veränderung des Fetts, die Säure kann dem Fette durch Kochen mit Wasser wieder entzogen werden. Es lösen beim Siedepunkte der Fette:

1000	Olivenöl	0,0448	Arsenichtsäure
—	Schweinsfett	0,3180	— —
—	Mohnöl	0,3500	— —
—	Butter	1,0450	— —
—	Ricinusöl	9,2370	— —

Bei derselben Temp. lösen:

1000	Olivenöl	0,997	Arseniksäure
—	Schweinsfett	1,187	— —
—	Butter	1,998	— —
—	Mohnöl	27,079	— —
—	Ricinusöl	34,333	— —

Reduction der Arsenichtsäure durch Kalk.

Wenn man nach Simon (*Poggend. Annal. XL.* 417) die Dämpfe von Arsenichtsäure durch glühenden kaust. Kalk treibt, so sublimirt sich stets Arsenikmetall, wobei kein Entweichen von Sauerstoff beobachtet wird. Hierbei geht die Arsenichtsäure, indem sie durch den glühenden Kalk streicht, mit demselben eine Verbindung ein zu arsenichtsaurem Kalk, der aber sogleich durch die Hitze zerlegt wird, in zurückbleibenden arseniksauren Kalk und in metallisch sublimirenden Arsenik, nach Massgabe der Dauer und der Stärke der Erhitzung wird arsenichtsaurer Kalk ganz oder theilweise in arseniksauren Kalk verwandelt, wie dieses weitere besondere Versuche bestätigten, die ergaben, dass 100 wasserfreie arsenichts. Kalk durch Glühen 17

Zersetzung des arsenichts. Kalks in der Hitze.

Arsenik verlieren; 1 Th. Verlust also = 5,8 arsenichts. Kalk oder 3,6 Arsenichts. Da nun arseniks. Kalk beim Glühen sich nicht verändert, so ist dieses Resultat auch analytisch von Nutzen.

Silberoxydauflösung zur Unterscheidung der Arsenichts. und Arseniks.

Aus einer Prüfung, die Simon über das Verhalten der Arsenichtsäure und Arseniksäure gegen Metallsalze, auch die von Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan, anstellte, ergab sich, dass das Silberoxyd das geeigentste ist zu einer qualitativen Unterscheidung beider Säuren; alle übrigen geben, mit Ausnahme des Quecksilberoxydes, so annähernd ähnliche Niederschläge mit beiden Säuren, dass sie dem Silber weit nachstehen. Sind beide Säuren gemischt, wenn man arsenichts. und arseniks. Kalk z. B. in Salpetersäure auflöst, und man prüft die Auflösung mit salpeters. Silberoxyd, so lässt sich bei dem Verhältniss von 10 arsenichts. Kalk zu 1 – 4 arseniks. Kalk keine Spur von der röthlichen Färbung des arseniks. Silberoxydes in dem Niederschlage erkennen, bei 10 zu 5 ein Strich ins Orangefarbene, bei 10 zu 10 schwachröthliche Färbung, und bei 10 zu 15 ein röthlich gelber Niederschlag.

Ganz anders aber sind die Erscheinungen, wenn man aus einer Mischung *vollkommen neutraler* arsenichts. und arseniksaurer Salze die Säuren mit einem Silbersalze fällt. Bei einem Verhältniss von 10 arsenichts. zu 1 arseniks. Salz ist der Niederschlag nur der gelbe des arsenichts. Silbers, bei einem Verhältniss von 10 zu 2 ist er kaum ins Röthliche, erst bei 10 zu 5 roth, später ins Gelbrothe, bei 10 zu 10 ist nur die rothe Fällung des arseniks. Silbers zu bemerken.

Man kann durch dieses Hülfsmittel, wenn auch nicht scharf, doch immerhin noch geringe Beimischungen der Arsenichtsäure in einer grösseren Menge Arseniksäure erkennen.

Arsenichtsaure Verbindungen.

Arsenichts. Kalk.

Wenn man arsenichts. Kalk darstellt durch Fällen von Arsenichtsäure mit überschüssigem Kalkwasser, so zeigt er nach dem Trocknen stets einen Gehalt von Kohlensäure; dieses Verhalten bewog Simon (*Poggend. Annal. XL.* 431) zu untersuchen, ob diese Verbindung nicht eine basische sey, in der aber ein Theil Kalk so schwach gebunden ist, dass er sich bald eine gewisse Quantität Kohlensäure aneignet. Der neutrale arsenichts. Kalk, den man darstellt durch Fällen von Chlor-

calciumlösung mit arsenichts. Ammoniak, wobei immer ein grosser Verlust nicht zu vermeiden steht, wegen der Auflöslichkeit des arsenichts. Kalks in Salmiak, unterscheidet sich auch schon im Aeussern von dem durch Kalkwasser bereiteten; er ist weniger voluminös und giebt durch Trocknen ein loseres Pulver, wo hingegen jener eine feste schwere zerreibliche Masse zurücklässt, auch löst sich die neutrale Verbindung, völlig lufttrocken gemacht, in Säuren ohne Gasentwicklung auf. Nach der Analyse besteht der neutrale arsenichts. Kalk aus:

Kalk	20,74
Arsenichtsäure	75,86
Wasser	3,40
	100.

Es sind die Formeln für die basische Verbindung: $2\,CaO + As_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, und für die neutrale $CaO + As_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Arsenichts. u Bleioxyd.

Wenn man Arsenichtsäure, auf die Art wie bei der Reduction durch Kalk angegeben, durch glühendes *Bleioxyd* streichen lässt, so wird sie schnell vom Bleioxyd gebunden und die ganze Masse kömmt in glühenden Fluss. Man erhält nur eine schwefelgelbe emaillartige Masse, wenn das richtige Verhältniss getroffen, sonst erscheint etwas Blei reducirt, oder etwas Arsenik sublimirt.

Das *arsenichts. Bleioxyd* verändert sich nun auch bei der grössten Hitze *nicht*, und weicht darin von vielen ähnlichen Verbindungen der Arsenichts. mit Metalloxyden ab.

Treibt man die Arsenichtsäure durch glühendes *Bleisuperoxyd*, so entweicht Sauerstoff, und es bildet sich arsenichts. Bleioxyd; wird sie aber durch glühendes Mangansuperoxyd getrieben, so entweicht zwar auch Sauerstoff, aber eine Verbindung bildet sich nicht.

Mangansuperoxyd.

Magnesia.

Wenn man *arseniksaure Magnesia* heftig und anhaltend auf Platinbech glüht, so wird sie nur zum Theil in arseniks. Magnesia verwandelt, sie verhält sich in der Hitze also nicht wie der arsenichts. Kalk.

Silberoxyd.

Das *arsenichts. Silberoxyd* verliert beim Erwärmen leicht seine Farbe und wird schwarz. Wenn man es bei gelinder Wärme vom Wasser befreit, ohne dass es seine Farbe verändert, und dann mit der Löthrohrflamme bis zum Erweichen des Glases erhitzt, so sublimirt Arsenichtsäure, und es bleibt ein Rückstand von arseniksaurem Silber und Silbermetall.

Kupferoxyd.

Das *arsenichts. Kupferoxyd* verändert durch Erhitzen seine grüne Farbe in eine schwärzliche, schmilzt bei stärkerer Hitze und ist zu arseniksaurem Kupferoxyd und Arsenikkupfer verändert.

Kali.

Wird *arsenichts. Kali* nach gewöhnlicher Vorschrift durch Digeriren von Arsenichts. mit kaust. Kali bereitet, so scheidet sich aus der klaren Flüssigkeit beim längern Stehen etwas Arsenichts. ab, und endlich hinterbleibt eine gelblichte Flüssigkeit, die salpeters. Quecksilberoxydullösung weiss fällt, beim Erwärmen damit aber grau oder schwarz wird, alkalisch reagirt und zu einer gummigten Masse eintrocknet. Wird diese Masse in einem Glasrohr erhitzt, so bläht sie sich auf, fliesst zuletzt ruhig, nur etwas Arsenîchts. verlierend, und giebt einen emailartigen Rückstand, in welchem man nur wenig Arseniks. aber viel Arsenichts. erkennen kann. Das arsenichts. Kali, welches man durch Doppeltausch aus arsenichts. Baryt und schwefels. Kali darstellt, stimmt mit dem vorhergehenden in fast allen Eigenschaften überein; es reagirt alkalisch, trocknet zu einer gummigen Masse ein, aber schwärzt die salpeters. Quecksilberoxydul-Lösung unter keiner Bedingung, und scheint daher eigentlich neutral zu seyn.

Ammoniak.

Das *arsenichtsaure Ammoniak* sublimirt vollkommen, wobei meist auch etwas Arsenik mit sublimirt.

Platinoxyd.

Arsenichtsäure giebt in Platinchlorid keinen Niederschlag, setzt man aber darauf vorsichtig Ammoniak hinzu, so entsteht ein gelber bald lauchgrün werdender Niederschlag, der beim Erhitzen in einer Glasröhre Salmiak und Arsenichtsäure ausgiebt, und blos reines Platin zurücklässt. Wahrscheinlich ist obiger Niederschlag eine Verbindung von arsenichts. Platinoxyd mit Platinchlorid-Ammoniak, oder ein Gemenge.

Eisenoxyd.

Das *arsenichts. Eisenoxyd*, erhalten durch Auflösung von essigs. Eisenoxyd und essigs. Ammoniak, ist gelbbraun, trocken eine dunkelglänzende Masse, die, in einer Glasröhre geglüht, erst Wasser, dann Arsenichtsäure ausgiebt und Eisenoxyd hinterlässt.

Arseniksaure Verbindungen.

Arseniks. Quecksilberoxydul.

In seinen Untersuchungen über Arsenik hat Simon in *Poggend. Annal. XLI.* 424. eine ausführliche Arbeit über das arseniks. Quecksilberoxydul bekannt gemacht. Wird zu *Liq.*

Hydrarg. nitric. oxydulat. Arseniksäure oder arseniks. Salz gemischt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach und nach auch gelb bis Purpurroth wird. Tröpfelt man in sehr concentr. Arseniksäure die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung, so löst sich der entstehende weisse Niederschlag anfangs wieder auf, wird aber bei weiterm Zusatz bleibend, behält seine weisse Farbe beim Auswaschen, wird indess beim Trocknen roth bis orange. Wenn man eine Auflösung von arseniks. Quecksilberoxydul in Salpetersäure erwärmt, die Säure mit Ammoniak abstumpft, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst, aber nach Sättigung der Säure bleibt, bei fortgesetztem Erhitzen roth wird, und es scheidet sich nun stets die rothe Verbindung ab.

Basisches arseniks. Quecksilberoxydul.

Diese Verbindung ist ein basisches arseniksaures Quecksilberoxydul und besteht aus äusserst feinen Krystallen. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist:

Das wasserfreie:

			Versuch
Quecksilberoxydul	2 At.	78,52	79,53
Arseniksäure	1 —	21,48	20,47
		100.	100.

Das wasserhaltige:

			Versuch
Quecksilberoxydul	2 At.	76,32	76,90
Arseniksäure	1 —	20,84	19,80
Wasser	1 —	2,84	3,36
		100.	100.

Die Formeln dieser Salze sind also $2 Hg_2 O + As_2 O_5$ und $2 Hg_2 O + As_2 O_5 + H_2 O$.

Dieses basische Salz ist rothbraun, mitunter purpurroth, erscheint in feinen spiessigten Krystallen, ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure. In salpeters. Ammoniak ist es unmittelbar wenig löslich, wenn man es aber erst in Salpetersäure löst, und dann Ammoniak zusetzt, so wird es von dem sich bildenden salpeters. Ammoniak lange aufgelöst erhalten; dampft man die Lösung aber über einen gewissen Punkt ab, so wird basisch arseniks. Quecksilberoxydul mit schön rother Farbe und krystallinischem Gefüge abgeschieden. Wird das Salz in Salpetersäure gelöst und erhitzt, so entweicht salpetrige Säure und arseniks. Quecksilberoxyd bleibt zurück. Durch Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Quecksilber und eine gelbe Verbindung, arseniks. Quecksilberoxyd bleibt zurück.

Durch Behandeln von Quecksilberoxydul, essigs. oder kohlens. Quecksilberoxydul mit Arseniksäure, entsteht die rothe Verbindung aber nie so rein.

Neutrales. Wenn man das basische Salz oder reines Quecksilberoxydul mit concentr. Arseniksäure im Ueberschuss behandelt, die Mischung unter Umrühren bis zum Kochen erwärmt, dann bis zur Trockne des Rückstandes erhitzt, diesen zerreibt und mit Wasser abschlemmt, so bleibt ein weisses Pulver zurück, welches das neutrale arseniksaure Quecksilberoxydul ist. Es besteht aus

			Versuch
Quecksilberoxydul	1 At.	64,63	62,71
Arseniksäure	1 —	35,73	37,09
		100.	100.

Die Formel dieses Salzes ist $Hg_2O + As_2O_5$. Es ist unkrystallinisch, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure löslich. Setzt man der salpeters. Auflösung in der Wärme Ammoniak zu, so wird, nach Sättigen der freien Säure, das basische rothe Salz gefällt.

Doppelsalz von bas. arseniks. und bas. salpeters. Quecksilberoxydul. Wenn man über eine ziemlich concentr. Auflösung von basisch arseniks. Ammoniak in Salpetersäure ein gleiches Volum Wasser schichtet, und darüber kaustisches Ammoniak, so setzt sich nach und nach am Boden und an den Wänden eine warzenförmige Anhäufung und eine in feinen Nadeln krystallis. Salzmasse ab. Wird eine Auflösung von basisch arseniks. Quecksilberoxydul in Salpetersäure in der Wärme mit so viel Ammoniak versetzt, dass die ersten Spuren der sich abscheidenden rothen basischen Verbindung sich zeigen, und nun erkaltet, so setzt sich darin eine warzenformige Salzmasse ab, die aber nie eine nadelförmige Krystallisation bemerken lässt. Trägt man in eine starkverdünnte Arseniksäure salpeters. Quecksilberoxydul-Lösung, so wird ein weisser Niederschlag gefällt, der getrocknet ein lockeres schmutzigweisses Pulver darstellt, welches kein krystallinisches Gefüge besitzt. Diese auf drei verschiedene Weisen dargestellten Verbindungen entwickeln beim Erhitzen in einer Glasröhre orangefarbene Dämpfe, eben so wenn sie in concentr. Schwefelsäure erwärmt werden, und müssen neben den arseniks. auch salpeters. Quecksilberoxydul enthalten. Das auf die zuerst beschriebene Weise erhaltene Salz wurde einer Analyse unterworfen, und seine Zusammensetzung ist darnach:

			Versuch
bas. arseniks. Quecksilberoxydul	3 At.	62,89	63,79
bas. salpeters. Quecksilberoxydul	2 —	37,11	36,25
		100.	100.

Die Formel dieses Salzes ist $3(2Hg_2O + As_2O_5) + 2(Hg_2O + N_2O_5)$.

Dies Doppelsalz ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure.

Schwefelarsenik.

Scheidung des Schwefelarseniks vom Schwefelantimon.

Die Trennung des Arseniks und Antimons ist in toxikologischer Hinsicht besonders wichtig; J. Franz Simon in Berlin giebt in *Poggend. Annal. XXXIX.* 137. folgende Versuche hierüber an. 1 Gran Kermes mit 0,1 Gran Schwefelarsenik gemengt, wurde in ein Reductionsröhrchen gegeben, hierauf eine dem Volum nach dreifache Menge frisch geglühten kaust. Kalk und darauf wieder ¼ Gran geglühter Soda. Zuerst wurde der Theil, wo die Soda lag, erhitzt, bis diese zum Schmelzen kam und gleichsam als Pfropfen diente, dann die Kalkerde zum Glühen, und endlich die Schwefelverbindung in die Flamme gebracht. Die Trennung und Reduction geschah vollständig, das Arsenik hatte sich als glänzender Metallspiegel oberhalb der Soda angelegt. Ein Milligram. Schwefelarsenik mit ½ Gran Kermes gab auf diese Weise noch einen gut zu erkennenden metallischen Anflug von Arsenik.

Man kann die Schwefelverbindung auch mit blosser Soda behandeln; man mischt die Sulfüre mit dem fünffachen ihres Gewichts frisch geglüheter Soda, und erhitzt das Gemisch in einem Reductionsröhrchen erst gelinde, dann bis zum Glühen, man bemerkt zuerst einen leichten Anflug von Schwefelarsenik, dem sogleich reducirtes Arsenik folgt. Der Arsenikreduction geht aber immer eine geringe Menge Schwefelarsenik voran. Man kann auf diese Art auch Schwefelarsenik allein für sich durch Soda reduciren, jedoch nie ohne Verlust von Schwefelarsenik, das unzersetzt entweicht. Die Methode mit blossem kohlens. Natron hat zwar den Vortheil, dass man dabei grössere Mengen der Schwefelmetalle anwenden kann, um daraus das Arsenik metallisch darzustellen, sie giebt aber im Allgemeinen nicht so sichere Resultate.

Liebig bemerkt (*Annal. der Pharmac. XXI.* 171), nach der Reduction des Schwefelarseniks durch Kalk, findet man im Rückstande bemerkbare Spuren von Arsenik, so

dass dieses Verfahren bei sehr kleinen Quantitäten von Schwefelarsenik nicht angewendet werden darf, und die Methode von Berzelius, nämlich die Reduction durch Wasserstoffgas bei Gegenwart von kohlens. Natron den Vorzug behält. Hat man bei dergleichen Untersuchungen über grössere Quantitäten Schwefelarsenik zu verfügen, so ist die Reduction mit schwarzem Flusse, welchen man durch Glühen mit weinsaurem Natron bereitet, sehr bequem.

Methode, Schwefelarsenik im Schwefelantimon nachzuweisen.

Simon giebt folgende Methode an, um die kleinsten Mengen von Schwefelarsenik im Schwefelantimon nachzuweisen. Man kann zwar unter günstigen Umständen das Arsenik in seiner Schwefelverbindung, selbst wenn es im Verhältniss wie 1 : 10 mit dem Schwefelantimon gemengt wäre, nachweisen, dazu gehört aber ein genaues Vertrautseyn mit der Methode. Da nun in der Toxikologie ähnliche Mengungen von Schwefelarsenik und Schwefelantimon selten vorkommen möchten (angenommen, das Antimon sey als Brechweinstein bei einer Arsenikvergiftung gereicht worden), sondern meistens das Verhältniss des Schwefelarseniks das des Schwefelantimons übersteigt, so kann man doch nach folgender Methode nach Simon auch noch 5 Procent Schwefelarsenik im Schwefelantimon untrüglich nachweisen.

In einer Glasröhre von 3—4 Linien Durchmesser schmilzt man 30 - 40 Gran völlig salzsäurefreien Salpeter, bis er vollkommen flüssig ist und einen geringen Stich ins Gelbliche annimmt; dann trägt man nach und nach in Portionen zu einem halben Gran die zu untersuchende Schwefelverbindung, ganz gleich ob mit organischen Beimischungen oder nicht (d. h. solchen, die sich beim Fällen derGifte durch Schwefelwasserstoff etwa mit niederschlagen), und wartet jedesmal mit dem Nachtragen der zweiten Portion, bis die erste zersetzt ist. Bestand die Schwefelverbindung allein aus Schwefelarsenik, so löst sich dasselbe vollkommen in Salpetersäure auf, war Schwefelantimon mit dabei, so trübt sich der Salpeter von sich ausscheidender Antimonsäure. Nach Eintragen der Schwefelverbindung erwärmt man noch einige Augenblicke, lässt dann das Rohr erkalten, schneidet es dicht über den erstarrten Salpeter ab, trennt diesen vom Glase und löst ihn in Wasser auf; filtrirt, setzt etwas Salpetersäure hinzu, wobei, wenn die Schwefelmetalle organische Beimischungen enthielten, Kohlensäure entweicht, tröpfelt dann salpetersaure Silberauflösung hinein,

und bringt mittelst vorsichtigem Sättigen mit kaustischem Ammoniak den Niederschlag hervor, wo sich erst eine röthliche Zone von arseniksaurem Silber bildet, die sich nach und nach vermehrt, war $\frac{1}{4}$ Gran Schwefelarsenik zugegen, so wird ein starker rother Niederschlag erzeugt. Die Gränze dieser Reaction scheint 1 Schwefelarsenik gegen 20 Schwefelantimon zu seyn.

Bei diesem Verfahren wird das Antimon des Schwefelantimons zu Antimonsäure oxydirt, von der, wenn das Verhältniss des Antimons zum Salpeter nicht allzugross war, und wenn die Erhitzung nicht übermässig lange fortgesetzt wurde, oder im Allgemeinen, wenn der Salpeter, nachdem die Schwefelverbindung hineingetragen war, noch flüssig blieb, nur sehr geringe Spuren mit dem Kali sich verbinden, der grösste Theil aber ausgeschieden wird.

Prüfung des Antimons.

Will man sich überzeugen, dass die ausgeschiedene Substanz wirklich Antimonsäure sey, so sammle man sie, übergiesse sie nach dem Erkalten mit Schwefelwasserstoffwasser, und setze tropfenweis Chlorwasserstoffsäure hinzu, es bildet sich dann der Niederschlag des Schwefelantimons.

Ohne Erfolg versuchte Simon auf diese Weise 1 % Schwefelarsenik im Schwefelantimon nachzuweisen. Die Quantität des Salpeters im Verhältniss zum Arsenik wird zu gross; in der zur nachherigen Lösung des Salpeters erforderlichen Menge Flüssigkeit ist die Arseniksäure, wenn sie überhaupt noch vorhanden wäre, zu vertheilt, und wird von der sich hierbei bildenden Menge an das Kali gebundener, also löslicher, und dann von der auch auf das Silbersalz wirkenden Antimonsäure zu sehr verdeckt. Uebrigens geht aber bei der grossen Menge Schwefelantimon, die der Salpeter zersetzen soll, dieser aus seinem feurig flüssigen Zustand bald in den festen über, die Zersetzung der Schwefelmetalle geschieht dann mit sehr heftiger Reaction und Feuerentwicklung, und man riecht deutlich Arsenikdämpfe, ian Zeichen, dass ein Theil Arsenik bei der Verpuffung weggeführt wird.

Reactionsveränderungen von Metallgiften durch beigemengte organische Stoffe.

Beim Arsenik wollen wir auch einer Reihe nützlicher Versuche gedenken, die Franz Simon über die Veränderungen von Reactionen, welche mehre Metallgifte durch beigemengte organische Stoffe erleiden, angestellt hat.

Mimosen-schleim.

Mimosenschleim, dieser hat auf die Reactionen der gewöhnlichen Reagentien mit *Arsenichtsäure* keinen abändernden Einfluss.

Quecksilbersublimat mit Mimosenschleim gemischt giebt durch *Schwefelwasserstoffgas*, gelbrothe oder gelbe dem Schwefelarsenik ähnliche durch kaust. Ammoniak aber schwarz werdende Niederschläge.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, *Kalkwasser* keine merkliche Veränderung; *kaustisches Kali* und *Jodkalium* reagiren wie auf reine Sublimatlösung.

Die Reactionen des *essigsauren Bleioxydes*, des *schwefels. Zinkoxydes*, des *Zinnchlorürs* und *salpeters. Wismuths* werden durch Mimosenschleim nicht verändert.

In der mit Mimosenschleim versetzten Auflösung von *schwefels. Kupferoxyd* erzeugt *Schwefelwasserstoffgas* eine braune Färbung, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bewirkt sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag, *Kaliumeisencyanür* den rothbraunen, *kaustisches Kali* einen blauen, wobei aber das Ganze coagulirt und im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht sich wieder auflöst. Die mit Mimosenschleim versetzte *Brechweinsteinauflösung* wird durch Schwefelwasserstoff orangeroth gefärbt, es währt aber lange, ehe sich ein Niederschlag bildet.

Theeabsud.

Theeabsud, *Arsenichtsäure* damit gemengt, verhält sich gegen *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* wie die reine Arsenichtsäure, mit *Kalkwasser* aber entsteht eine dunkelgelbe Färbung, die bald rothbraun wird, durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak ein grünbrauner, mit *salpeters. Silber* ein graugrüner, bald schwarzwerdender Niederschlag.

Quecksilbersublimat mit Theeabsud wird durch *Schwefelwasserstoffgas* orangeroth gefällt, durch *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* schwarz, durch *Kalkwasser* gelbbraun, durch *Jodkalium* gelbroth, durch *Ammoniak* schmutziggrün, durch *Kali* schmutzigrothbraun.

Essigsaures Bleioxyd bringt im Theeabsude eine Trübung hervor, die durch Salpetersäure leicht verschwindet. Die Reactionen dieser Auflösungen, so wie die von *schwefels. Zinkoxyd*, *Zinnchlorür*, *Brechweinstein* und *salpeters. Wismuth* werden durch Theeabsud nicht verändert.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Theeabsud wird durch *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak*

dunkelbraun, durch *Kaliumeisencyanür* rothbraun gefällt. *Kaust. Kali* bringt darin einen grünbraunen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels mit pistaciengrüner Farbe auflöslich, *kaust. Ammoniak* erzeugt eine grüne Färbung, die nach und nach dunkelbraun wird.

Eiweiss. In einer mit *Eiweiss* versetzten Auflösung von *Arsenichtsäure* fallen die Reactionen unverändert aus.

Quecksilbersublimat giebt mit Eiweiss einen starken weissen Niederschlag, der in Kali löslich ist. Diese Lösung wird durch *Kalkwasser* und *Jodkalium* nicht verändert, und *Schwefelwasserstoffgas* bewirkt darin eine braune Färbung, ohne Niederschlag.

Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt in der Eiweisslösung einen grünlich-weissen Niederschlag, der in kaust. Kali, Ammoniak und kohlens. Ammoniak löslich ist, in welcher Lösung Schwefelwasserstoff eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag bewirkt.

Der Niederschlag, welchen *essigsaures Blei* und Eiweiss hervorbringt, löst sich in überschüssiger Menge von Bleizucker auf, und die Reactionen werden nicht verändert, auch die Reactionen von *Zinnchlorür* werden nicht wesentlich dadurch verändert. Beim *Brechweinstein* aber ist zu merken, dass in der mit Eiweiss gemischten Auflösung desselben durch Schwefelwasserstoff eine gelbe Trübung hervorgebracht wird, und später ein Niederschlag, der sich in der Farbe vom Schwefelarsenik nicht unterscheidet. Der Niederschlag enthält auch, eben wie es bei dem aus einer eiweisshaltenden Auflösung gefällten Schwefelarsenik der Fall ist, Eiweiss gebunden.

Fleischbrühe. Die Reactionen der *Arsenichtsäure* werden durch Fleischbrühe nicht verändert.

Quecksilbersublimat bringt in Fleischbrühe eine Trübung hervor, die sich aber in etwas Salzsäure wieder auflöst, und in dieser Auflösung bewirkt *Schwefelwasserstoffgas* eine gelbe Färbung und einen Niederschlag, der ganz das Ansehn des Schwefelarseniks hat; eben so verhält es sich mit thierischem Leim. *Jodkalium* erzeugt einen gelben, *kaustisches Kali* und *Kalkwasser* einen weissen, und *Ammoniak* keinen Niederschlag.

Die Reactionen von *essigs. Bleioxyd* und *schwefels. Kupfer* werden durch Fleischbrühe nicht wesentlich modificirt, eben so *Brechweinstein*, *Zinnchlorür* und *salpeters. Wismuth.*

Unter den Veränderungen der vorstehenden Reactionen sind die auffallendsten die, welche Schwefelwasserstoff auf

Quecksilbersublimat und auf Brechweinstein hervorbringt, wenn die Auflösung des letztern Eiweiss enthält. Da wenig Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und selbst reines Ammoniak hinreichen, dem gelben Niederschlag von Schwefelquecksilber seine eigentliche schwarze Farbe mitzutheilen, so hat man darin ein Mittel, sich bald von der Natur dieses Niederschlages zu überzeugen. Eben so verändert auch Schwefelwasserstoff-Ammoniak den gelben Niederschlag von Schwefelantimon sehr bald in einen orangefarbenen. Auch die Reactionen des schwefelsauren Kupferoxyds werden merklich modificirt; das einzige Reagens, welches für dieses Metall immer seinen Werth behält, ist das Kaliumeisencyanür, nur muss man es nicht in einer stark alkalischen Flüssigkeit anwenden. (*Poggend. Annal. XL.* 305.)

Stickstoff.

Vorkommen.

Gehalt in Viehfutter.

Die nährende Kraft der verschiedenen Materiale zum Viehfutter haben mehre Agronomen zu bestimmen gesucht. Thär und einige andere gaben zu diesem Behuf Zahlen an als Resultate ihrer Erfahrung, welche in Gewichten die Verhältnisse ausdrücken, in welchen die verschiedenen Arten von Viehfutter sich ersetzen können.

Boussignault fand, dass diese praktischen Aequivalente beständig in Verhältniss stehen zu der Menge von Stickstoff, welche in diesen Vegetabilien enthalten ist. Er schloss daraus, dass die nährende Eigenschaft der verschiedenen Arten des Viehfutters in ihrem Gehalte an Stickstoff liegen müsse. (*l'Institut. IV année Nr.* 188. 413. *Erdmann's Journ. X.* 118.) Folgende Tabelle zeigt die Resultate dieser trefflichen Arbeit.

Substanzen.	Verlor. Wasser während des Trocknens bei 100°.	Gehalt an Stickstoff in der getrockneten Substanz.	Stickstoffgehalt der nicht getrockneten Substanz.	Theoretisches Aequivalent.	Praktisches Aequivalent.	Schriftsteller, welche die praktischen Aequivalente bestimmt haben.
Gewöhnl. Heu	0,112	0,0118	0,0104	100	100	
Rother Klee in der Blüthe geschnitten	0,166	0,0217	0,0176	60	90	Thär
Grüner Klee			0,0050	208		
Luzerne	0,166	0,0166	0,0138	75	90	Thär
Grüne Luzerne			0,0030	347		
Blätter getrockneter Wicken	0,110	0,0157	0,0141	74	83	Thär
Weizenstroh	0,193	0,0030	0,0020	520	400	Derselbe
Roggenstroh	0,122	0,0020	0,0017	611	400	Derselbe
Haferstroh	0,210	0,0036	0,0019	547	400	Derselbe
Gerstestroh	0,110	0,0026	0,0020	520	400	Derselbe
Kartoffeln	0,923	0,0180	0,0037	281	200	Derselbe
Erdäpfel	0,755	0,0220	0,0042	248	205	Block
Kohlköpfe	0,923	0,0370	0,0028	371	419	Thär
Mohrrüben	0,876	0,0240	0,0030	347	319	Thär 300, Midleson 338.
Rothe Rüben	0,905	0,0270	0,0026	400	397	Einhoff, Thär, Schwartz
Steckrüben	0,918	0,0220	0,0017	612	607	Einhoff, Thär, Midleson, Murre
Weisse Bohnen	0,079	0,0550	0,0511	20		
Erbsen	0,167	0,0408	0,0340	31	30	Block
Weis. Schminkbohnen	0,050	0,0430	0,0408	25		
Linsen	0,090	0,0440	0,0400	26		
Wicke	0,146	0,0513	0,0437	24		
Oelkuchen	0,105	0,0550	0,0492	21		
Türk. Korn	0,180	0,0200	0,0164	63	59	
Buchweizen	0,125	0,0240	0,0210	50		
Weizen	0,105	0,0238	0,0213	49	27	Block
Roggen	0,110	0,0229	0,0204	51	33	Derselbe
Gerste	0,132	0,0202	0,0176	59	54	Einhoff, Block
Hafer	0,124	0,0222	0,0192	54	61	Derselbe, Ders.
Weizenmehl	0,125	0,0260	0,0227	46		
Gerstenmehl	0,130	0,0220	0,0190	55		

Atmosphärische Luft.

Eudiometrie.

Da das gekörnte Blei beim Schütteln mit atmosphärischer Luft den Sauerstoff aus derselben in der gewöhnlichen Temp. vollständig absorbirt, so hat Th. de Saussure darauf ein Verfahren gegründet, welches den Sauerstoff der Luft bis auf $\frac{1}{1000}$ finden lässt. Er bedient sich der feinsten Hagelkörner, von denen ohngefähr 88 einen Grammen wiegen, und setzt dem trocknen Hagel $\frac{1}{17}$ seines Gewichts Wasser zu, wenn man mehr oder weniger nimmt, so wird die Oxydation des Bleis verzögert. Die Details des Apparats und des Verfahrens hierbei s. in *Bibl. univers. II.* 170. 1836 und *Dingl. polyt. Journ. LXII.* 225.

Salpetrichtsäure.

Deren Zersetzung durch Wasser.

Es wird von den meisten Chemikern angenommen, dass die Salpetrichtsäure (salpetrichtsaure Salpetersäure nach Berzelius) durch Vermischen mit vielem Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt werde. Hiergegen führt Schönbein folgende Beobachtung an. Ein Vol. Salpetrichtsäure (durch Erhitzen von trocknem salpeters. Blei dargestellt), wurde mit 20 Vol. Wasser vermischt, und als sich kein Gas mehr entwickelte, die Retorte erwärmt, wobei alsbald wieder eine starke Gasentwicklung erfolgte. Die hierdurch entwickelte Gasmenge betrug das 60fache des Volums der angewandten flüssigen Salpetrichtsäure und verhielt sich wie Stickstoffdeutoxyd. Wenn die Salpeterichtsäure zuvor auch mit noch weit grösseren Wassermengen vermischt wurde, so blieb das Resultat ganz ähnlich. Es scheint daher, dass die Salpetrichtsäure durch Verdünnen mit Wasser *nicht vollständig* zerlegt wird, sondern erst durch Mitwirkung der Wärme gänzlich in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt.

Es dürfte weiter hieraus sich folgern lassen, dass es eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetrichtsäure giebt, so innig, dass sie durch Wasser bei gewöhnlicher Temp. nicht zersetzt wird. Dafür spricht folgender Versuch. Wenn man in Salpetersäure von 1,4 tropfenweise so lange Salpetrichtsäure fallen lässt, bis das Gemisch stark grün geworden, wobei sich kein Gas entwickelt, und setzt man nun dem Gemische einige Raumtheile gewöhnlicher Salpetersäure zu, so kann man die Flüssigkeit nach und nach mit jeder beliebigen Menge Wasser vermischen, ohne dass sich Salpetergas entwickelt.

Merkwürdig ist nun, wie manche physikalische Umstände, die auf Verdampfung begünstigend wirken, auch eine chemische Zersetzung der salpetrichten Säure, so wie sie in obigem Gemische sich befindet, bestimmen.

Unter Mitwirkung von Metallen.

Vermischt man z. B. in einer Glasröhre ein Vol. Salpetrichtsäure mit 5 Vol. Wasser, und bringt nach Aufhören der Gasentwicklung einen Platindraht in das Gemisch, so tritt an demselben sogleich eine lebhafte, und wenn man noch erwärmt, eine sehr heftige Gasentwicklung ein. Bei grösserer Verdünnung der Säure ist die Wirkung schwächer. Weit lebhafter als das Platin wirken aber Metalle, die von der Salpetersäure angegriffen werden, z. B. Kupfer-, Messing-, Eisen-, selbst Silberdraht, und hierbei kann man der Salpetersäure nur einen kleinen Theil der Wirkung zuschreiben. Wenn man in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetrichtsäure mit 10 Vol. Wasser der ganzen Länge nach einen Messingdraht bringt, und nun die Röhre mit dem offenen Ende unter Wasser setzt, so füllt sie sich in wenig Secunden mit Salpetergas an; während aus einem Gemisch von 1 gewöhnl. Salpetersäure mit 10 Wasser der Messingdraht nur eine unbedeutende Menge Salpetergas entwickelt.

Wenn nun auch ein Theil des entstandenen Gases darin seine Quelle hat, dass die erwähnten Metalle auf Kosten der Salpetrichtsäure sich oxydiren, so dürfte doch der bei weitem grössere Theil der Säure durch physikalische Mittel in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt werden. Diese Ansicht wird besonders dadurch unterstützt, dass während der lebhaften Gasentwicklung in diesem Falle die Temp. der Flüssigkeit nicht sich erhöhet, was doch müsste der Fall seyn, wenn das erhaltene Salpetergas vorzugsweise durch die Oxydation des Metalls gebildet würde, und ferner dass die Menge des Oxydes, die in der Flüssigkeit enthalten ist, in gar keinem Verhältniss zu der Gasmenge steht, welche sich daraus entwickelt, nämlich die Menge des gebildeten Metalloxydes ist viel kleiner, als sie die Menge des Gases erheischt, welche sich während der Action entbindet.

Man dürfte also annehmen, dass die Bestandtheile der Salpetrichtsäure in dem erwähnten Gemische in einem Zustande der Spannung sich befinden, so dass ein geringfügiger Umstand eine Action derselben veranlassen kann, in welcher die Säure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zerfällt. Um dieses anschaulicher zu machen, wollen wir annehmen, die Salpetrichtsäure sey eine Verbindung von Salpetersäure und Stickstoffoxyd, und die Stärke der chem. Anziehung

der Salpetersäure gegen das Stickstoffoxyd reiche eben hin, die Tendenz des letztern, Gasform anzunehmen, zu überwinden, so muss Stickstoffoxyd frei werden, wenn diese Anziehung durch irgend einen Umstand geschwächt wird.

Man kann nach obigem auch das Gemisch als eine Auflösung von Stickstoffoxyd in salpetersaurem Wasser betrachten und es lässt sich nun mit einer Auflösung von Kohlensäure in Wasser vergleichen, worin ein fester Körper, z. B. Platindraht, eine capillare Anziehung ausübt, und dadurch die Anziehung des Wassers gegen die Kohlensäure so schwächt, dass sie Gasform annimmt. Diese Wirkung kann aber nur auf die Schicht der gashaltigen Flüssigkeit sich erstrecken, welche den festen Körper unmittelbar umgiebt, und da diese bei gleichbleibender Temp. an ihn haften bleibt, so wird auch durch die capillare Thätigkeit nur wenig Gas entwickelt werden. Es muss also noch eine andere physikalische Ursach vorhanden seyn, welche die bedeutende Gasentwicklung an den von Salpetersäure angreifbaren Metallen veranlasst, und die im Platin nicht wirksam ist. Jene Metalle aber wirken, wenn auch schwach, auf die im Gemisch enthaltene Salpetersäure ein, an ihrer Oberfläche bildet sich dadurch Stickstoffoxydgas, und diese Bläschen sind es nun, die eine neue Gasentwicklung veranlassen, indem sie auf irgend eine Weise die Salpetrichtsäure in Stickstoffoxydgas und in Salpetersäure zersetzen. Dieses erhellt daraus, dass jeder feste Körper, in dem sich Luft entwickelt, und wenn er gegen die Säuren des Gemisches auch ganz indifferent ist, gerade so wirkt, wie die von Salpetersäure angreifbaren Metalle, so z. B. ein Stückchen Tannenholz; wird das Holz aber luftfrei gemacht, so entwickelt es kaum noch Spuren von Salpetergas aus dem Gemisch.

Erforderniss der Gasbildung.

Die vorstehenden Thatsachen lassen vermuthen, dass ein fester Körper, an dem irgend wo Luft sich entwickelt, überhaupt die Gasbildung, also auch die des Wasserdampfs begünstigen wird.

Erhitzt man ein Gemisch von 100 Wasser und 1 Schwefelsäure oder Salzsäure bis zum Sieden, und bringt dann, wenn das Sieden aufhört, ein Metall (in Drahtform), das unter Einfluss der Schwefelsäure das Wasser zersetzt, Eisen oder Zink hinein, so beginnt sofort das Sieden von Neuem und dauert einige Secunden lebhaft fort, selbst stürmisch, wenn man die Oberflächenberührung des eintauchenden Drahtendes durch Aufrollen zu einem Knäuel vermehrt.

Nimmt man Metalle, die aus der sauren Flüssigkeit

kein Wasserstoffgas entwickeln, und befreit sie vorher von der an ihnen haftenden Luftschicht (z. B. durch kochendes Wasser) wie Platin, Gold, Silber u. s. w., so entwickelt sich unter den erwähnten Umständen keine einzige Dampfblase. Holz wirkt, so lange dessen Poren noch mit Luft gefüllt sind: aber gar nicht mehr, wenn diese ausgetrieben ist. Auch ist die Thatsache noch bemerkenswerth, dass so lange gewöhnliches Wasser noch lufthaltig ist, ein selbst nicht lufthaltiger fester Körper, in dasselbe gebracht, noch eine lebhafte Aufwallung veranlasst.

Aus dem Vorstehenden geht deutlich hervor, dass die Anwesenheit irgend einer Luftart im Wasser, das seinem Siedepunkte nahe ist, oder denselben erreicht hat, auf irgend eine Weise die Umwandlung der Flüssigkeit in Dampf bestimmt, gerade so, wie der gleiche Umstand die Bildung des Stickstoffdeutoxydgases aus oben erwähntem Gemische veranlasst. Die unter den angegebenen Umständen erfolgende Wasserdampfbildung lässt sich wohl nur auf folgende Weise erklären.

Der Wasserstoff oder irgend ein andres Gas besitzt im Entstehungsmomente eine Elasticität, welche gleich ist dem Druck der atmosphärischen Luft, abgesehen von dem kleinen Druck, welchen die Flüssigkeit ausübt, worin das Gas entsteht. Nehmen wir nun an, das Wasser hätte im Augenblick, wo es zu sieden aufhört eine Temp. erlangt, bei welcher die Elasticität seines Dampfs z. B. um ein Hundertel geringer wäre als der stattfindende Luftdruck, so ist klar, dass ein Raumtheil Wasserstoffgas und 99 Raumtheile des besagten Dampfs, ein gashaltiges Dampfgemeng liefern würden, dessen Elasticitätsgrösse der des Luftdrucks gleich käme, dass mithin unter den erwähnten Umständen z. B. eine Kubiklinie freiwerdenden Wasserstoffgases die Bildung von 99 Kubiklinien eines Wasserdampfes von der angegebenen Tension ($=\frac{99}{100}$ einer Atmosphäre) veranlassen müsste; eine Raummenge Dampfes also, die das ursprüngliche Volum des Wasserstoffgases um vieles überträfe.

Die Menge des während einer gegebenen Zeit sich bildenden Dampfs ist um so grösser, je näher das Wasser seinem Siedepunkte ist, und je grösser die Menge des Gases ist, welche während dieser Zeit durch die Flüssigkeit aufsteigt. (*Poggend. Annal. XL.* 382; *Biblioth. univers. Août.* 1837, *Erdmann's Journal XII.* 370.)

Salpetersäure.

Cyanqueck- Als Reagens für Salpetersäure empfiehlt J. W.

silber-Jodkalium als Reagens.

Bailly das *Cyanquecksilber-Jodkalium*, welches, nach Caillot, durch Auflösen gleicher Atome seiner Bestandtheile in heissem Wasser und Krystallisiren dargestellt wird, wo es in Schuppen erscheint. In den meisten Säuren, wie Schwefels., Salzs., Flusss., Chroms., Phosphors., Oxals., Weins., Citrons. u. Essigs. wird das Salz roth, indem es sich in Jodquecksilber verwandelt; in *concentr. Salpetersäure* aber von 1,4 - 1,5 spec. Gew. wird es *schwarz* von freiwerdendem Jod. Diese Schwärzung erfolgt auch durch Chlorgas, Chlorwasser, Brom, Schwefelwasserstoff, Salpetrichtsäure, wahrscheinlich auch von Bromsäure, Chlorsäure und Jodsäure. Der Irrthum, welcher möglicherweise hierdurch entstehen könnte, wird durch die Methode bei Anwendung des Reagens vermieden. Diese ist folgende: Man dampft das salpetersaure Salz zur Trockne ab, bringt etwas davon in ein Röhren-Retörtchen, giesst einige Tropfen Schwefelsäure darauf, erwärmt mit einer Spirituslampe und sammelt die flüchtigen Produkte in einer Röhre, worin sich einige Schüppchen des Salzes befinden. Werden diese schwarz, so muss das Salz als ein salpetersaures betrachtet werden, vorausgesetzt, dass man sich von der Abwesenheit der kleinen Zahl anderer Körper überzeugt hat, die gleiche Wirkung hervorbringen. Beim Abdampfen des zu prüfenden Salzes und dessen Zersetzen mittelst Schwefelsäure würde man schon chroms. Salze an der Farbe, chlorsaure Salze an der Entwicklung von Chloroxyd, Jodsäure aus dem Freiwerden von Jod erkennen, auch Schwefelwasserstoff durch den Geruch. Da Jodsäure und Bromsäure nicht flüchtig genug sind, um bei der angewandten Temp. zersetzt zu werden, so kann ihre Gegenwart keinen Irrthum veranlassen. (*Americ. Journ. XXXII. April* 1837, *Erdmann's Journ. XII.* 57.)

Relative Verwandtschafts-Verhältnisse der Salpeters. u. Schwefels.

Ueber die Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure hat Reinsch Versuche angestellt, aus welchen wir für die Berthollet'schen Verwandtschaftsgesetze folgendes ausheben.

Wenn man 2 Th. schwefels. Kali in 4 Th. Salpetersäure, von 1,24 spec. Gew., in der Wärme auflöst, so krystallisirt nach dem Erkalten daraus salpeters. Kali. Später krystallisirt ein Salz in büschelförmigen Prismen, welches eine Doppelverbindung von salpeters. Kali und saurem schwefels. Kali ist. Wird dieses erhitzt, so entwickelt sich Salpetrichtsäure und neutrales schwefels. Kali bleibt zurück. In der Hitze überwiegt also die qualitative Verwandtschaft

der Schwefelsäure die specifische der Salpetersäure, und letztere wird ausgetrieben, während sich erstere an deren Stelle begiebt. Hierin scheint vorzüglich der Grund zu liegen, warum man bei Bereitung der Salpetersäure ein doppeltes Aequivalent Schwefelsäure nehmen muss, wenn man die Salpeters. vollkommen erhalten will, da durch ein einfaches Aequivalent Schwefels. stets obiges Doppelsalz gebildet werden muss, welches sich wegen der kräftigen Verwandtschaft der Salpeters. zum Kali nur unvollkommen zersetzen kann.

Aus einer Auflösung von 4 Th. Salpeter, mit 2 Th. Schwefelsäure vermischt, also ungefähr gleiche Aequivalente, krystallisirt Salpeter unzersetzt, setzt man der Auflösung aber noch 2 Th. Schwefels. zu, also 2 Aeq. Schwefels. auf 1 Aeq. Salpeter, so krystallisirt erst saures schwefels. Kali, und später das Doppelsalz aus saurem schwefels. Kali und salpeters. Kali. Natron verhält sich eben so wie das Kali. Eine Auflösung von Gyps in Salpetersäure würde als eine Auflösung von salpeters. Kalk in Schwefels. zu betrachten seyn.

R. schliesst aus seinen Versuchen, dass die Salpetersäure als die *stärkste Säure* zu betrachten sey, da sie die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen auszuscheiden vermag, was unter gleichen Verhältnissen die Schwefelsäure nicht könne, sondern erst durch das doppelte quantitative Verhältniss. (*Buchn. Repert.* 2 *R. VIII.* 288.)

Ammoniak.

Qualitative und quantitative Bestimmung.

Zur Auffindung und gewichtlichen Bestimmung des Ammoniaks giebt Anthon folgende Methode an (*Erdmann's Journ. X.* 356.): Man giebt eine geringe Menge des zu untersuchenden Salzes in eine kleine Retorte, deren Hals ausgezogen und nach abwärts gebogen ist, so dass man ihn in einen mit absolutem Alkohol enthaltendes enges Cylinderglas bis auf den Boden einsenken kann. Durch den Tubus oder einen darin eingefügten Welterschen Trichter giebt man jetzt eine nöthige Menge Aetzlauge in die Retorte und erhitzt bis alles Ammoniak entfernt ist. Hierauf setzt man der Alkohollösung des Ammoniaks bis zur Neutralisation concentr. Schwefelsäure zu, wodurch schwefels. Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver niederfällt, worauf man den Alkohol mit Wasser verdünnt, bis der Niederschlag aufgelöst ist, und durch salzs. Baryt die Schwefelsäure bestimmt, und nach derselben die Menge des Ammoniaks berechnet.

Auf diese Weise liess sich in 100 Granen eines Salzgemisches noch $\frac{1}{50}$, selbst $\frac{1}{100}$ Gran Ammoniak nachweisen. Sollte man den Inhalt der Retorte länger erhitzen müssen, so dass Wasserdämpfe mit übergingen, welche den Alkohol verdünnten, wodurch er eine grössere oder geringere Menge schwefelsaures Ammoniak aufzulösen vermag, so müsste man das Ammoniak zuvor durch eine Röhre leiten, die einen Wasser absorbirenden Körper enthält *).

Synthese.

Dr. Hare, der von der Synthese des Ammoniaks durch die Reaction von Stickstoffoxyd und Wasserstoff mittelst Platinschwamm, noch keine Kenntniss hatte, bekam auf folgende Weise dieses interessante Resultat.

2 Volume Stickstoffoxyd und 5 Volume Wasserstoff wurden in eine Glasglocke gebracht, die oben mit einem durchbohrten Hals und Hahn versehen war. Auf den Boden einer 4 Unzen Wasser fassenden tubulirten Retorte wurde ein wenig Platinschwamm gebracht. Eine Bleiröhre communicirte einerseits mit dem Hahn der Glocke, und mit dem andern Ende, das nur mit einer feinen Oeffnung von der Grösse einer Stricknadel versehen war, ging sie luftdicht verbunden durch den Tubulus in die Retorte, so, dass die feine Oeffnung fast mit dem Platinschwämmchen in Berührung kam. Der Hals der Retorte tauchte in einem Weinglase unter etwas Wasser. Als nun die Glocke unter die Oberfläche des Wassers der pneumatischen Wanne heruntergelassen und der Hahn geöffnet wurde, trat die Gasmischung in die Retorte und verdrängte die atmosphärische Luft. Als dieses fort war, was sich an dem Verschwinden der rothen Dämpfe zu erkennen gab, wurde durch eine untergehaltene glühende Kohle der Theil der

---

*) Bei der vorstehenden Methode, wo man die Auflösung des Ammoniaks in absolutem Alkohol mit concentr. Schwefelsäure sättigen soll, wird ein Ueberschuss derselben wohl kaum zu vermeiden seyn, der natürlich auf die Bestimmung des Ammoniaks von Einfluss seyn muss, weil aus der Menge der Schwefelsäure der Ammoniakgehalt berechnet werden soll. Es dürfte besser seyn, zwei Versuche zu machen, auf obige Weise, um zu sehen, ob Ammoniak vorhanden sey, an der Ausscheidung des schwefels. Ammoniaks, also blos für die qualitative Probe, und einen zweiten für die quantitative, wo man die Auflösung mit *verdünnter* Säure sättigt, was ohne Einfluss auf das Resultat ist, da man nachher doch das Ganze mit Wasser verdünnen muss.

D. Red.

Retorte, wo sich der Platinschwamm befand, erhitzt, das Metall wurde glühend, es erschienen Dämpfe, in dem Wasser erfolgte eine Absorbtion, es roch bald nach Ammoniak und gab mit Kupfer die bekannte blaue Farbe. Statt des Platinschwammes kann man auch Asbest, in Platinchlorid getaucht und ausgeglühet anwenden. (*The Lond. and Edinb. phil. Magaz.* 3 *Ser.* *XI.* 326.)

Darst. von *Liq. Ammon. caust.*

Nach Mitscherlich stellt man den *Liq. Ammon. caust.* auf eine leichtere, als die gewöhnliche Weise dar, dass man einen Kolben oder Ballon bis zur Hälfte mit einem Gemenge von gleichen Theilen ungelöschten Kalk und Salmiak anfüllt, über den Hals des Gefässes den weitern Theil eines Kautschukbeutels zieht, den man in der Mitte durchgeschnitten hat, und in die engere Oeffnung einen Kork passt, der mit Gasleitungsrohr und Sicherheitsrohr versehen ist. Das erste führt man in eine bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllte Flasche, bis auf den Boden. Auf jedes Pfund Salmiak schlägt man 1 Pfund Wasser vor. Man hält mehre solcher Flaschen bereit, und vertauscht sie mit einer kalten, so wie sie warm wird, weil, wenn man auch die Flaschen kalt zu erhalten sucht, bei der raschen Entwicklung und Absorbtion des Ammoniaks dieses nur unvollständig geschieht. Durch den Trichter des Sicherheitsrohrs giesst man von Zeit zu Zeit Wasser hinein, die durch die Bildung des Kalkhydrats entstehende Wärme bewirkt eine rasche Zersetzung des Salmiaks, und wenn zugesetztes Wasser kein Ammoniak mehr entwickelt, so erhitzt man den Ballon so lange, bis noch Ammoniak übergeht. Nach dieser Methode *) erhält man in 12 Stunden aus 6 Pfund Salmiak $28\frac{5}{8}$ Pfund Aetzammoniakflüssigkeit von 0,968 spec. Gew. bei 12° R., was 8,5 $\frac{0}{0}$ Ammoniak anzeigt.

Wird die Aetzammoniakflüssigkeit aus kupferner Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohr dargestellt, so ist sie stets mit Zinnoxyd verunreinigt.

Liq. Ammon. caust. spirituosus.

Schon seit langer Zeit ist ein *Liq. Ammon. caust. vinos.* in Gebrauch gewesen, wovon sich aber der *Liq. Ammon. caust. spirituosus,* wie Dzondi ihn mit grossem Erfolge bei Contusionen u. s. w. anwandte, unterscheidet. Ueber die

*) Vergl. auch die von Bucholz in der zweiten Auflage von dessen Theorie und Praxis der pharmac. Operationen.
D. Red.

Darstellung des letzten giebt Bock im *Berl. Jahrb. XXI.* 128 folgende Notiz. 2½ wasserfreier Aetzkalk wird mit 1 gröblich gepülverten Salmiak gemengt, in eine eiserne Flasche gebracht, mit einer Lage pulverisirten Aetzkalk bedeckt, in die Schraubenmündung der eisernen Flasche wird ein 8‴ langes eisernes Rohr eingeschraubt, das mit einem Glasrohr mit einer Woulf'schen Flasche in Verbindung gesetzt wird, von der ein Glasrohr in eine zweite Flasche bis auf deren Boden führt, die zu ¾ mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. gefüllt ist, und die in kaltem Wasser steht. Nach Schliessung der Fugen wird durch nach und nach bis zum Glühen des Bodens der eisernen Flasche verstärktes Feuer das Gas ausgetrieben und rasch von dem Spiritus absorbirt. Das spec. Gew. des erhaltenen Präparats ist 0,87 bei + 10° R., sein Ammoniakgehalt beträgt einige Procent mehr als im *Liq. Ammon. caust.* der Preuss. Pharmakop.

Bei dieser Darstellung ist der Kalkgehalt unnöthigerweise über die Hälfte zu viel; auch wird man auf eine einfachere Weise leicht Alkohol mit Ammoniak sättigen.

Verhalten des Ammoniaks gegen in Wasser unlösliche Salze und Oxyde.

Wir haben in unserm vorigen *Jahresberichte B. LVIII. S.* 155 dieser Zeitschrift die Versuche von Wittstein über das Verhalten der Ammoniaksalze gegen in Wasser unlösliche Salze und Oxyde mitgetheilt; eine ähnliche Reihe von Versuchen, jedoch minder vollständig und ausführlich, hat Brett in dem *Lond. and Edinb. Philos. Magaz.* 3 *Ser. X T.* 95 bekannt gemacht, wovon wir das Wesentliche mittheilen. Er wandte Salmiak und salpeters. Ammoniak an.

Kohlens., phosphors., schwefels., bors. und *weinsteins. Kalk* lösen sich, besonders frisch gefällt, in salzs. und salpeters. Ammoniak auf; *oxals. Kalk* aber nicht.

Kohlens., phosphors., oxals., bors. und weinsteins. Baryt lösen sich auf, *schwefels. Baryt* nicht.

Kohlens., phosphors., oxals., bors. und *weinsteins. Strontian* lösen sich auf, *schwefels. Strontian* nicht.

Kohlens. und *weinsteins. Magnesia* lösen sich auf, *phosphors. Magnesia* und *phosphors. Ammoniak-Magnesia* erfordern dazu Erhitzen.

Kohlens., schwefels. und *oxals. Bleioxyd* und *Bleioxyd* lösen sich beim Erhitzen, *weinsteins.* und *phosphors. Bleioxyd* schon in der Kälte, eben so *Jodblei*, aber *eisenblausaures* und *chromsaures Bleioxyd* lösen sich nicht auf.

Kohlens. Zinkoxyd löst sich in der kalten, *phosphors.,*

oxals. Zinkoxyd in der heissen Lösung auf; *eisenblaus. Zinkoxyd* löst sich nicht auf.

Quecksilberoxyd wird aufgelöst, ebenso *kohlens., phosphors., oxals.* und *chroms. Silberoxyd; Jodsilber* löst sich in einer heissen Salmiaklösung auf. *Quecksilberoxydul* wird aufgelöst, auch das *kohlens., phosphors.* und *weinsteins. Quecksilberoxydul* beim Erhitzen, das *salpeters. Quecksilberoxydul* nicht, wohl aber *Quecksilberchlorür* und *Quecksilberjodür.*

Eisenoxyd und *Eisenoxydul* und *kohlens., phosphors.* und *blausaures Oxydul* und *Oxyd* werden nicht aufgelöst.

Antimonoxyd löst sich schon in der Kälte, *kohlens. Antimonoxyd* beim Erhitzen auf, nicht aber das *blausaure Antimonoxyd.*

Chlorsilber, kohlens., phosphors. und *oxals. Silberoxyd* lösen sich beim Erhitzen in der Salmiaklösung auf. Das Chlorsilber wird daraus durch Salzsäure nicht gefällt. *Blausaures Silberoxyd* wird nicht aufgelöst. *Salpeters. Ammoniak* wirkt nur unvollkommen auflösend.

Zinnoxydsalze werden nicht aufgelöst, *Zinnoxydul* wenig, *phosphors.* und *blaus. Zinnoxydul* scheinen sich nicht aufzulösen.

Wismuthoxyd, kohlens., phosphors. und *basisch salpeters. Wismuthoxyd* lösen sich in Salmiak leicht, in salpeters. Ammoniak nicht.

Kupferoxyd und *kohlens. Kupferoxyd* lösen sich auf, das *phosphors., oxals.* und *blaus. Kupferoxyd* aber nicht.

Manganoxyd löst sich, *kohlens.* und *blaus. Manganoxyd* nicht, *phosphors.* nur zum Theil, und wird aus dem salpeters. Ammoniak durch Erhitzen wieder gefällt.

Kobaltoxyd und *kohlens.* und *phosphors. Kobaltoxyd* werden aufgelöst, nicht das *blaus. Kobaltoxyd.*

Das *Platin-Kaliumchlorid* und das *Platin-Ammoniumchlorid* lösen sich in Salmiak auf.

Die *Sulfuride der vorstehenden Metalle* lösen sich weder in salzs. noch in salpeters. Ammoniak.

In Bezug auf Analyse.

Die Auflösung des *phosphors. Kalks* in Salmiak wird durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak fast völlig gefällt. Wenn aber *weniger* Ammoniak zugesetzt wird, so bringt in der filtrirten Flüssigkeit, wenn sie auch etwas alkalisch ist, oxals. Ammoniak immer eine Reaction auf Kalk hervor. Hat man daher bei einer Analyse einer Auflösung in Salzsäure, wo man auf phosphors. und kohlens. Kalk untersuchen will, keine hinreichende Menge Ammoniak-

überschuss vorhanden ist, so wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxals. Ammoniak ein Niederschlag entstehen, den man leicht auf kohlens. Kalk beziehen könnte. Selbst wenn man Ammoniak in Ueberschuss nahm, aber erhitzte, so dass dieser Ueberschuss wieder entfernt wurde, kann eintreten, dass die Flüssigkeit noch phosphors. Kalk enthält. Phosphors. Baryt, phosphors. Strontian und phosphors. Magnesia verhalten sich eben so.

Die in Salmiak löslichen Bleisalze werden aus dieser Auflösung ebenfalls durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt.

Die Unauflöslichkeit der Eisenoxyde in Salmiak könnte vielleicht ein Mittel seyn, sie von andern Metalloxyden zu scheiden, namentlich vom Blei, Quecksilber, Antimon, Zink, Wismuth, Kupfer und Mangan.

Ueber das Verhalten des kohlens. Kalks gegen Salmiak hat auch J. Danham Smith Versuche angestellt (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. IX.* 340), die, wie die von Vogel über die Analyse erdiger Mineralien, wobei die Erde aus einer Salmiaklösung mittelst kohlens. Ammoniak gefällt wird, ebenfalls zu dem Schluss der gegenseitigen Zersetzung des Salmiaks und der kohlens. Erden führen, und dass diese Zersetzung durch Erhöhung der Temp. wesentlich befördert wird. Eine Auflösung von Salmiak mit den entsprechenden Aequivalenten von kohlens. Baryt, kohlens. Kalk und kohlens. Strontian gekocht, wurde völlig zersetzt und es resultirten Auflösungen der Chloride jener Basen.

Gegen die obigen Versuche von Brett, bemerkt L. Thompson (*The Lond. and Edinb. Philos. Magaz.* 3 *Ser. X.* 178), dass die verschiedenen Oxyde nicht einfach in den Ammoniaksalzen aufgelöst würden, wie Brett zu glauben scheine, sondern dass eine Zersetzung statt finde. Wenn z. B. *Quecksilberoxyd, Bleioxyd, kohlens. Bleioxyd, Zinkoxyd, kohlens. Zinkoxyd, Kupferoxyd* und *basisch salpeters. Wismuthoxyd* mit Salmiak behandelt werden, so wird Ammoniak entwickelt, und es entsteht eine Chlorverbindung, die in einigen Fällen mit einem Theil Salmiak zu einem dreifachen Salze sich verbindet.

Brett vertheidigt sich gegen die obige Aeusserung Thompson's, und bemerkt, dass es ihm nicht in den Sinn gekommen, was auch wir gern glauben, dass er annehme, es finde hier eine blosse Auflösung ohne Zersetzung statt.

Ammoniaksalze.

Darstellung des jodwasserstoffs. Ammoniaks.

Jodwasserstoffsaures Ammoniak wird entweder durch direkte Verbindung der Säure und des Alkali, oder durch Zersetzung von Jodeisen durch Ammoniak bereitet. Das letzte Verfahren zieht Ellis vor. Die Auflösung des Jodeisens wird mit nach und nach zugesetzten kleinen Portionen von kohlens. Ammoniak zersetzt, man filtrirt, concentrirt die Flüssigkeit im Dampfbade und lässt krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind blasgelb, sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol löslich. In Nordamerika braucht man dies Salz meistens in Form von Salben gegen Drüsenverhärtungen und überhaupt überall wo Jod angewandt wird. Zur Salbe werden auf 1 Unze Axungia 20 Gran des Salzes genommen. (*Americ. Journ. of Pharmac., Journ. de Chem. med.* 2 *Ser. III.* 78.)

Azotüre.

Stickstoff und Kupfer.

Nach Versuchen von Thenard und Despretz soll sich bekanntlich Kupfer in der Glühhitze mit Stickstoff verbinden, sie fanden nämlich eine Vermehrung des Gewichts von Kupferdräthen, über welche im glühenden Zustande Ammoniak geleitet wurde, während sich dieses in Stickstoff und Wasserstoff zersetzte. Pfaff hat hierüber neue Versuche angestellt. Da das Ammoniak bei seiner Zersetzung 1 Vol. Az und 3 Vol. H giebt, so müsste dieses Verhältniss sich wieder finden, in dem Produkte der Zersetzung des über glühende Metalle geleiteten Ammoniakgases. Zu den Versuchen wurde eine Linie starker Kupferdraht in Porcellanröhren geglühet, das Ammoniakgas aus Salmiak durch gebrannten Kalk entwickelt und über scharf geglühetes Aetzkali geleitet, ehe es in die Porcellanröhre trat, deren anderes Ende mit einer Woulf'schen Flasche verbunden war, worin sich Wasser befand, zur Absorbtion des unzersetzten Ammoniakgases. Nach dem Versuche fand sich der Kupferdraht mit den schönsten Regenbogenfarben spielend, und die am meisten veränderten Parthien waren sehr zerreiblich, und in dem übergegangenen Gase fand sich mehr Wasserstoffgas, als nach dem Verhältniss der Zusammensetzung des Ammoniaks darin enthalten seyn musste. 300 Vol. Gas z. B. hätten nach dem Verhältniss von 3 H : 1 Az nur 225 Vol. Wasserstoff geben können, sie enthielten aber in einem Versuch 258, in einem andern 260 Vol. Wasserstoff. Der Stick-

stoff betrug also, statt ¼, kein volles Siebentheil. Es scheint hiernach wirklich, dass das Kupfer in der Glühhitze Stickstoff aufnehmen kann. (*Poggend. Annal.* 1837. *N.* 9., *Erdmann's Journ. XII.* 255.)

Boron.

Darstellung.

Bei Darstellung des Borons aus Boraxsäure mittelst Kalium, entsteht meist ein beträchtlicher Verlust, in Folge der gewöhnlich dabei eintretenden Explosion. Man hat deshalb vorgeschlagen fluobors. Alkali durch Natrium zu zersetzen. Nach *Dr.* R. D. Thomson ist die Darstellung des Borons auf folgende Weise gut zu bewerkstelligen. Ein Theil in einem Platintiegel zuvor geschmolzener und gröblich zerstossener Boraxsäure wird mit 2 Theilen reinem, von der weissen Kruste befreiten Kalium in einer Röhre gemengt, die man darauf vorsichtig mit einer Weingeistlampe erhitzt, es entstehen weisse Dämpfe, nach deren Aufhören man die Mischung zehn Minuten lang zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre bringt man einen Tropfen Wasser hinein, entsteht keine Wirkung, so ist es ein Zeichen, dass kein Kalium mehr vorhanden ist, worauf man dann Wasser in die Röhre bringt und etwas Salzsäure. Man sammelt das Boron auf einem Filter, wäscht es aus und trocknet. Es ist dunkelbraun.

Die Vortheile des Verfahrens bestehen darin, das alles Wasser vom Kalium entfernt ist, das englische Steinöl enthält nicht wenig Wasser, und das die Boraxsäure im körnigten Zustande angewandt wird, wodurch die Wirkung langsamer fortschreitet. (*British Annals of Medic. Febr.* 1837. *The Lond. and Edinb. Philos. Magaz.* 3 *Ser. X.* 419.)

Kohle.

Ursache der zersetzenden Wirkung der Thierkohle auf Metallsalze.

Die neueren Versuche über die zersetzende Wirkung der Kohle auf Metallsalzauflösungen veranlassten Anthon, diesen Versuch mit schwefelsaurem Eisenoxydul anzustellen. Es ergab sich dabei allerdings, dass 9 Th. frischgebrannter und gepulverter Knochenkohle 1 Th. schwefelsaures Eisenoxydul nach ¼stündigem Sieden völlig zersetzen. Die Prüfung der Auflösung ergiebt dann kein Eisen mehr, reagirt aber nicht sauer, die Schwefelsäure muss sich also mit einem andern Körper verbunden

haben, was in vorliegendem Falle nur der Kalk der Kohle seyn konnte. In der That, als der Versuch mit Kohle angestellt wurde, die mit Salzsäure ausgekocht war, bis diese nichts mehr auflöste, war diese Kohle nicht im Stande, das Eisenoxydul aus dem schwefels. Salze abzuscheiden, wenn ihre Menge zu der des Salzes auch wie 20 : 1 sich verhielt. Von weiss gebrannten Knochen, in denen aller Kohlenstoff zerstört ist, war keine so grosse Menge nöthig, als von der rohen Knochenkohle, um gleiche Mengen schwefels. Eisenoxydul zu zersetzen. Es ist also nicht dem in der Knochenkohle vorhandenen Kohlenstoff, sondern dem darin enthaltenen kohlens. Kalk die zersetzende Wirkung zuzuschreiben. (*Buchn. Repert. XL.* 47.)

Verhalten gegen einige Farbstoffe.

Anthon hat mehre Versuche angestellt über das Verhalten der Kohle gegen einige Farbstoffe. Die Kohle war frisch geglühte und mit Chlorwasserstoffsäure erschöpfte.

Cochenillroth. Ein Auszug von Cochenille wird durch Kohle schon bei gewöhnlicher Temp. schnell und vollständig entfärbt. Zusatz von Ammoniak oder kohlens. Natron vermindert die Entfärbungskraft. Die bei gewöhnlicher Temp. mit Carminroth gesättigte Kohle kann in höherer Temp. aus einem Cochenillauszuge noch Carminroth aufnehmen. Die bei höherer Temp gesättigte Kohle, die an siedendes Wasser keinen Farbstoff abgiebt, trat an Wasser von niedrigerer Temp. den Theil wieder ab, welchen sie durch Vermittlung der höheren Temp. mehr aufgenommen hatte.

Man muss daher, wenn man eine Flüssigkeit mit Kohle in der Wärme behandelt, sie bald von der Flüssigkeit zu entfernen suchen, weil bei Erniedrigung der Temp. ein Theil des Farbstoffs wieder in die Flüssigkeit übergeht.

Wird die in der Wärme mit Carminroth gesättigte Kohle mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich dieses nicht mehr färbt, so behält sie so viel Carminroth, als sie aufgenommen haben würde, wenn sie bei der Temp., bei welcher das Waschen vorgenommen, mit überschüssigem Cochenillauszuge digerirt worden wäre.

Wenn eine so gewaschene gesättigte Kohle mit einer wässrigten Flüssigkeit übergossen wird, die einen solchen organischen Stoff aufgelöst enthält, den die Kohle aufzunehmen vermag, so nimmt sie daraus jenen organischen Stoff auf, und tritt dafür eine entsprechende Menge Carminroth an das Wasser wieder ab. Ein Coloquintenauszug z. B. verliert dadurch seine Bitterkeit und nimmt Cochenillroth auf.

Diese Wirkungsweise der Kohle stimmt also mit der überein, die sie auf Gasarten ausübt.

Rothwein. 1 Th. Kohle kann 36 Th. Rothwein gänzlich entfärben. Der Wein behält seinen Geruch, verliert aber viel von seinem herben zusammenziehenden Geschmack.

Fernambuckabkochung wird schon bei gewöhnlicher Temp., *Sandelholzabkochung* schneller in der Wärme entfärbt. Ein ätherischer Auszug von *Alkannawurzel* wird zwar auch von Kohle entfärbt, erfordert aber eine ziemliche Menge dazu.

Ein geringer Zusatz von Säure beeinträchtigt in allen diesen Fällen die Wirkung der Kohle nicht, Ammoniak aber schwächt dieselbe. (*Buchn. Repert. LIX.* 329.)

Kohlensäure.

Darstellung der festen.

Die feste Kohlensäure stellt Thilorier auf die Weise dar, dass er die in einen gusseisernen Behälter, welcher einen Druck von 60 Atmosphären zu widerstehen vermag, erhaltene flüssige Kohlensäure durch eine Röhre mit feiner Oeffnung ausströmen lässt. Die in Folge ihrer Verdampfung mit Heftigkeit herausgetriebene Kohlensäure erzeugt einen Strom von feinem Staube, dieser wird in einer Büchse von Weissblech gesammelt, die von zwei Seiten mit kleinen Löchern versehen ist, über denen Röhren angebracht sind, um das überschüssige Gas entweichen zu lassen. Den Strom lässt Th. schief in diese Büchse gehen, worin er circuliren muss. Das weisse Pulver bildet in der Büchse einen Schneeklumpen, den man herausnehmen und mit der Hand zusammendrücken kann, ohne viel stärkere Kälte als mit gewöhnlichem Schnee zu empfinden. Diese schneeartige Säure wird nicht feucht, und verflüchtigt sich, indem sie auf der Oberfläche etwas weissen Rauch verbreitet.

Gefrieren des Quecksilbers.

Wenn man sie in eine Schale eindrückt, so dass man eine kleine Kapelle bildet, worin man 10 bis 12 Gran Quecksilber giesst, so gefriert das Metall in wenig Secunden und bleibt fest, so lange noch ein Atom fester Kohlensäure übrig ist, 20—30 Minuten lang, wenn die Kapelle 8 — 10 Gran wog. Befeuchtet man sie dabei mit Aether, so kann man noch mehr Quecksilber zum Gefrieren bringen, ja fast ihr

Kräftiges Mittel für künstl. Kälte.

15—20faches Gewicht. Sie ist also eins der kräftigsten Mittel, um Kälte zu chemischen Versuchen zu erzeugen. Die Wirkung des gefrornen Quecksilbers auf die Organe hat

man übrigens sehr übertrieben, denn wenn man ein ziemliches Stück davon auch in der Hand behält, bis es zergangen ist, so schmerzt es im Augenblick des Zergehens selbst weniger als wenn man sich verbrennt. Die Epidermis wird weiss, bald aber wird der kranke Theil wieder roth und es entsteht keine Blase.

Aether und Alkohol mit fester Kohlens.

Wird ein Thermometer mit zusammengedrückter fester Kohlensäure umgeben, so fällt es in weniger als 2 Minuten auf 90° C. unter Null. Aether oder Alkohol in geringer Menge über die Säure gegossen, ändern die Temp. nicht, machen die Masse aber dichter und geeigneter zur Bewirkung der Erkältung. Aether bildet damit ein halbflüssiges Gemisch, wasserfreier Alkohol aber ein festes glänzendes Eis. Wird der Alkohol indess nicht mit der Säure vermischt, wenn man ihn in einer silbernen Röhre mitten in eine Masse fester Kohlensäure stellt, so bleibt er flüssig und ändert seinen Zustand durchaus nicht. Das Gemisch von Alkohol und Kohlensäure fängt bei — 80° C. zu zergehen an, und von diesem Punkte an ändert sich die Temp. nicht mehr; die Verdampfung erfolgt aber sehr schnell, und es entsteht mehr Rauch als mit der Säure allein. Dies liefert also ein Mittel, sich eine fixe Temp. zu verschaffen.

Die Entdeckung der festen Kohlensäure geschah auf folgende Weise. Als Thilorier im Jahre 1832 zum erstenmal einen Strom flüssiger Kohlensäure auf die Kugel eines Thermometers leitete, füllte sich das Glasgehäuse, in dessen Mitte sich die Kugel des Thermometers befand, fast ganz mit weissem Staube, welcher die feste Kohlensäure war, aber anfangs nicht dafür erkannt wurde. Der erste Apparat, dessen Th. sich zur Erzeugung der flüssigen Kohlensäure bediente, war zugleich der Regenerator und das Reservoir, d. h. das flüssig gewordene Gas schwamm über der Auflösung des schwefels. Natrons, welche das Produkt der chemischen Reaction war. Th. vermuthete, dass das flüssig gemachte Gas beim Ausströmen einige wässrigte Theile als Schnee mit sich reissen dürfte, und kam, um diesen Uebelstand zu vermeiden, auf den Gedanken, die flüssig gemachte Kohlensäure in ein besonderes Reservoir überzugiessen. Dieser Apparat war an demselben Tage fertig geworden, als die Commission der Akademie sich bei Th. versammelte, um die Versuche über die flüssige Kohlensäure zu wiederholen. Er erstaunte, als er beim Drehen des Hahns die schneeartige Substanz in eben so reichlicher Menge als zuvor entstehen sah, die man nun bald als feste Kohlensäure erkannte.

Tropfbare Kohlensäure.

Die Bereitungsart der tropfbaren Kohlensäure, nach Thilorier, ist dem Princip nach mit Faraday's Methode übereinstimmend. Sie besteht darin, Schwefelsäure in einem dicken Gefäss, dem Generator, über doppeltkohlens. Natron laufen zu lassen, welches mit einem andern ganz ähnlichen, dem Reservoir, verbunden ist; letzteres wird mit Eis umgeben, und darin das durch seine eigene Elasticität comprimirte Gas in flüssigen Zustand übergeführt. Diese zwei Gefässe, welche der Hauptsache nach aus einem starken gusseisernen Cylinder bestehen, werden dann getrennt, und im Reservoir lässt sich nun die flüssige Säure, so lange man will, aufbewahren. Auf diese Weise kostet ein Liter flüssiger Säure kaum 3 Franken. Wenn man ihr durch Drehen eines Hahns einen Ausgang durch eine enge Röhre öffnet, so strömt sie mit Gewalt als ein mit weissem Pulver gemengtes Gas aus. Das Pulver ist die feste Säure und entsteht dadurch, dass ein Theil der Flüssigkeit beim Verdampfen dem andern Wärme entzieht, so dass dieser erstarrt. Die Säure, welche dabei in den festen Zustand übergeht, beträgt ohngefähr den dritten Theil der flüssigen, so dass 1 Liter flüssiger beinahe 300 Gran schneeartiger Säuren liefern würde. (*Dingler's polytechn. Journ. XLII.* 229.)

Kohlensaure Wässer.

Einen neuen einfachen Apparat zur Darstellung kohlensaurer Wässer hat Choussenot beschrieben im *Bület. de la Soc. d'encourag.* Eine Uebersetzung dieser Abhandlung mit Abbildung des Apparats findet sich in *Dingler's polytechn. Journ.* (*LXIV.* 333), worauf wir unsere Leser verweisen.

Alumium.

Alaunerdensalze.

Fabrikation von Alaun.

In Valmünster (*Depart. Moselle*) wird eine bedeutende Alaunfabrikation betrieben. Grouvelle hat eine Beschreibung davon mitgetheilt. Man benutzt einen Alaunschiefer, den man an der Luft verwittern lässt, und darauf in grossen Bottichen von 27 Cubikmeter Inhalt auslaugt. Das erste Auslaugen wird mit einer Lauge von 20° B., das zweite mit einer Lauge von 15°, das dritte mit Lauge von 10°, das vierte mit Lauge von 5°, und das fünfte mit reinem Wasser vorgenommen.

Die Bottiche werden aus Bausteinen, die von Schwefel-

säure nicht angegriffen werden, trocken zusammengesetzt, am Rücken der Wände wird ein dicker Beschlag aus gut gebranntem Thon angebracht. Der Boden wird auf gleiche Weise gelegt, und dann mit Hölzern ausgekleidet, die mit Faschinen und Stroh bedeckt werden, worauf oben ein doppelter hölzerner Boden kömmt, unter welchen Spundlöcher angebracht sind, wodurch die Lauge nach Belieben in vier oder fünf Behälter, von denen jedes Lauge von verschiedener Stärke enthält, abgelassen werden kann.

Aus dem Behälter, worin sich Lauge von 24 bis 25° befindet, gelangt diese in die Werkstätte, wo man sie in bleiernen Kesseln, die auf Eisenplatten ruhen, und durch ein oder zwei Steinkohlenfeuer geheizt werden, auf 30° bringt. In diesem Zustande lässt man die Lauge in einen Bottich laufen, worin sich durch Ruhe ein Bodensatz von basischem Alaun bildet, aus welchem sie in die Krystallisationsgefässe läuft, in denen der Eisenvitriol, der dann in einem Dampfapparate wieder aufgelöst wird, herauskrystallisirt. Die Mutterlauge wird hierauf bis auf 80° concentr., mit schwefels. Kali zersetzt und in die Bottiche abgelassen, worin der Alaun krystallisirt, der herausgenommen und mittelst Dampf wieder aufgelöst wird, und diese Auflösung lässt man bei 48° am Areometer in Fässern von 1 Meter Höhe und 50 Centimeter Durchmesser in Masse krystallisiren.

Auf 4800 Cub. Meter Alaunschiefer, den Cub. Meter zu 1800 Kilogr. gerechnet, braucht man 500 Kilogr. schwefels. Kali und 6 — 700000 Kilogr. Steinkohlen. Die Ausbeute sind 200000 Kilogr. Alaun und 200000 Kilogr. Eisenvitriol; der Alaunschiefer von Valmünster giebt mithin 23 % Alaun und 23 % Eisenvitriol. Der Lütticher Alaunschiefer giebt nur 2 — 3 % Alaun.

Der Apparat zum Auflösen des Alauns mittelst Dampf besteht aus einem starken hölzernen, mit Blei gefütterten Bottich, an dessen obern Theil ein dicker bleierner Trichter sich befindet, worin der aufzulösende Alaun geworfen wird, und in welchem überall Löcher von 6 — 7 Millimeter Durchmesser angebracht sind, wovon 50 — 60 auf ein Quadratdecimeter kommen.

In den obern Theil des Bottichs tritt eine kupferne Röhre von 5 Centimer im Durchmesser, welche von einem Dampfkessel von 3 Meter Länge auf 66 Centimeter Breite herführt. Der Trichter wird in dem Maasse als der Alaun durch den herbeiströmenden Dampf, der durch dessen Löcher zu entweichen trachtet, aufgelöst wird, gefüllt erhalten. Die so entstehende Auflösung ist gesättigt und fliesst

durch Hähne in Fässer, in welchen sie in Masse erstarrt, und diese Wirkung geht so rasch von Statten, dass der Apparat, dessen Dimensionen oben angegeben wurden, in einer Stunde 1800 Kilogr. Alaun auflöst. 1400 Kilogr. solcher gesättigten Auflösung geben 1165 krystall. Alaun. (*Annal. de la Soc. polyt. prat.* 1836. *Dingl. polyt. Journ. XLI.* 280.)

Zweiter Abschnitt.

Die Metalle und deren Verbindungen.

Kalium.

Darstellung. Zur Darstellung des Kaliums und Natriums giebt Anthon folgende Vorsichtsmaassregeln an:

Die Bildung der schwarzen Masse, welche den Hals des Reductionsgefässes nach und nach so verstopft, dass nicht mit dem Bohrer nachzuhelfen ist, und wodurch leicht ein Bersten des Gefässes herbeigeführt wird, kann man vermeiden, wenn man die Weinsteinkohle etwas feiner als Sand pulverisirt, das ganz Feine davon absiebt und das gröbere Pulver trocken in das Reductionsgefäss giebt. Giebt man aber die Weinsteinkohle in mehr oder weniger kleinen Stücken in das Reductionsgefäss, so werden diese bei der Reduction aus einandergerissen, und Theile davon fliegen in den Hals, bleiben auf dem daselbst verdichteten Kalium hängen, und veranlassen so eine allmälige Verstopfung mit jener schwarzen Masse.

Der Zusatz von Holzkohle, den manche empfeblen, ist zur eigentlichen Reduction unnöthig, indem in der Weinsteinkohle mehr Kohlenstoff vorhanden ist, als die Reduction des darin befindlichen Kali erfordert. Ein Holzkohlenzusatz kann jedoch mechanisch nützlich werden, in dem Fall, wenn man den Weinstein beim Verkohlen zu lange dem Feuer aussetzte, wodurch Kohle verbrannte, und nur der Holzkohlenzusatz das Kali in der Weinsteinkohle vor dem Schmelzen und Uebersteigen schützt.

Ein Beschlag von Lehm und Sand auf das Reductions-

gefäss (eine schmiedeiserne Quecksilberflasche) ist für die Dauer desselben sehr gut. Was das Heizen betrifft, so ist es am besten, gerade so stark zu heizen, dass bei guter Lutirung die Gasarten in grossen Blasen etwa so schnell in das vorgeschlagene Wasser dringen, dass zwei auf eine Sekunde kommen. Bei stärkerem Heitzen hat man zu fürchten, dass das Reductionsgefäss zusammenschmelze.

Mit dem Bohren muss man nicht so lange warten, bis die Gasentwicklung gänzlich aufhört, sondern man muss schon dann seine Zuflucht dazu nehmen, wenn dieser Zeitpunkt bald eintreten will, was man leicht an dem stossweisen Erscheinen der Gasblasen erkennt. Muss man nun mit dem Bohrer nachhelfen, so geschehe dieses mehr stossend als bohrend, und man ziehe den Bohrer, so bald man den Hals des Reductionsgefässes ausgeräumt hat, schnell wieder zurück, ist man dabei zu langsam, so wird die Sache mehr verschlimmert als verbessert.

Nach der Operation nehme man den Apparat mit Vorsicht auseinander, entferne das Kalium sogleich aus der Vorlage, und reinige vorsichtig alle Theile des Apparats. Lässt man den Apparat aber über Nacht oder länger stehen, so trit gewöhnlich der Umstand ein, dass sich irgendwo im Apparat Knallgas ansammelt, welches sich dann leicht beim Auseinandernehmen mit Gefahr bringenden Explosionen entzündet. (*Buchn. Repert. LVIII.* 312.) *)

Kali.

Darstellung von Aetzkalilauge.

Mohr hat in den *Annal. der Pharmac.* (*XXXI.* 337) über die Darstellung mehre praktische Bemerkungen mitgetheilt, die besonders die viel zu grosse Menge Kalk betreffen, welche die meisten Vorschriften angeben, besonders die *Pharmacop. Boruss.*, die auf 1 kohlens. Kali 2 Th. gepülverten gebrannten Kalk vorschreibt, was 5mal mehr ist als die eigentlich dazu nöthige Menge, und alles das Unangenehme mit sich führt, was die grosse Masse des Kalksediments bei der Darstellung der Aetzkalilauge darbietet. Wegen des leichtern Abscheidens der Flüssigkeit kömmt es besonders darauf an, dass der Kalk in einem möglichst fein zertheilten

*) Vergl. die Darstellungsmethode des Natriums von Schödler in B. VIII. 2 R. S. 176.
d. Red.

Zustande sich befinde, in diesem erhält man ihn aber nicht, wenn man ihn wie gewöhnlich mit Wasser besprengt, dass er zu feinem Pulver zerfällt; es bleiben hier eine Menge Klümpchen, die sich bei der Zersetzung des kohlens. Kali mit kohlens. Kalk umziehen, so dass der innere Theil der Wirkung entzogen wird.

Um den Kalk so zu löschen, dass er durchaus fein zertheilt wird, ist es zu rathen, den Kalk unmittelbar mit einem Ueberschuss von Wasser in Berührung zu bringen, so dass es sogleich hoch über den Kalk steht, und wenigstens die dreifache Menge des letztern beträgt. Hier wird der Kalk im Löschen nicht verbrannt, das heisst, es bilden sich keine Klümpchen und Knötchen, sondern die durch die Reaction entstehende Wärme und das Aufkochen bringen die Masse so in Bewegung, dass sie sich vollständig mischt.

Zur Darstellung der Aetzlauge löst man das kohlens. Kali in 12 Th. Wasser auf, man kann, wie es gewiss auch vielfach geschieht, sogleich den Pottaschenauszug mit kaltem Wasser anwenden. Von Kalk nimmt man nun die Hälfte des Gewichts des kohlens. Kali, höchstens $\frac{2}{3}$, und löschst ihn wie oben, bringt die Kalilösung in einen gusseisernen Cylinder zum Kochen und setzt nun den Kalk nach und nach in kleinen Portionen hinein, kocht nach vollständiger Zersetzung noch eine Viertelstunde, lässt das Ganze gut absetzen, und kann nach 3 — 4 Stunden die klare Flüssigkeit durch einen Glasheber mit gehöriger Aspirationsvorrichtung abziehen. Der Kalkrückstand wird nochmals mit Wasser ausgekocht, und dann weggeworfen. Denselben ferner auszukochen, lohnt nicht der Mühe. Die sämmtlichen Laugen werden bei starkem Feuer eingekocht, wobei es angemessen ist, den Kessel mit einer Blechplatte zu bedecken, die in der Mitte ein rundes Loch hat, aus dem fortwährend Wasserdampf entweicht, ohne dass Luft eindringen kann *).

---

*) Diese Beobachtungen vom Herrn Dr. Mohr stimmen wesentlich mit meinen eigenen Erfahrungen überein, die ich über die Bereitung der Aetzkalilauge im XI. Bande 2. R. S. 144 dieser Zeitschrift mitgetheilt habe. In diesem Aufsatze ist S. 144. Z. 7 v. o. ein Druckfehler, statt 68 bis 70 muss es heissen 18 bis 20 Unzen kohlensaures Kali. Auch hierbei besteht der Vortheil, dass man den Schaden eines zu grossen Kalkzusatzes und Filtrationen vermeidet, und dazu kömmt, dass man, je nach der Menge des Wassers, ohne Hitze anzuwenden, zersetzt, und den Kalk sogleich in der kohlensauren Kalilauge löscht, wo er zu feinem Brei wird.
Brandes.

Kalisalze.

Darstellung von doppelt kohlensaurem Kali.

Der Umstand, dass das einfach kohlensaure Kali das zweite Atom Kohlensäure nur langsam aufnimmt, veranlasste Wöhler zu versuchen, ob durch Vermittlung der Porosität von eingemengter Kohle die Bildung dieses Salzes begünstigt werde. Dieses ist in hohem Grade der Fall. Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein passendes Gefäss und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorbtion geschieht mit solcher Heftigkeit, dass sich die Masse sehr stark erhitzt, daher man auch das Gefäss, um die Wiederzersetzung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem Wasser zu umgeben hat. An der Temperaturabnahme erkennt man die Beendigung der Sättigung der Masse, sie wird dann mit der geringsten nöthigen Menge Wasser von + 30 bis 40° ausgelaugt, und beim Erkalten der abfiltrirten Lösung schiesst der grösste Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen an. (*Poggend. Annal. XLI.* 392.)

Erscheinung beim Erstarren des schmelzenden Salpeters.

Wird *krystallisirter* Salpeter geschmolzen und die flüssige Masse in ein flaches Gefäss ausgegossen, *bevor aller Salpeter geschmolzen ist,* so dass die Flüssigkeit wenigstens 2 Zoll hoch steht, so zeigt sich nach Herrn Artillerie-Hauptmann v. Randow Folgendes: Die Oberfläche ist im Augenblick des Erstarrens ziemlich horizontal, bald aber zeigen sich Unebenheiten, an einem Punkte steigt die Decke auf, bis sie reisst, worauf aus dem Innern ein Strom flüssiger Salpeter hervorquillt. Dass Dämpfe hier die wirkende Ursache sind, wird aus dem Grunde wahrscheinlich, weil nur bei kryst. Salpeter (der immer etwas Mutterlauge eingeschlossen enthält) diese Erscheinung sich zeigt, und dass sie niemals eintritt, wenn der Salpeter vollständig geschmolzen ist, und eben so wenig bei schon einmal geschmolzenem Salpeter. (*Poggend. Annal. XXXIX.* 585.)

Erscheinung beim Krystallisiren.

Eine lehrreiche Erscheinung bietet der Salpeter beim Krystallisiren, nach Frankenheim, dar. Wenn man eine gesättigte Lösung erkalten oder in gewöhnlicher Temp. verdunsten lässt, so schiesst er in Krystallen an, die dem 2 und 2 gliedrigen Systeme angehören. Dasselbe nimmt man auch unter dem Mikroskop in einem Tropfen wahr, und wenn der Tropfen dicker und vor heftiger Erschütte-

rung geschützt verdampft. In einem flachen Tropfen aber findet man zwischen den Prismen der Dendriten auch rhombische Tafeln, die denen des salpeters. Natrons gleichen. Diese Krystalle bilden sich in vollkommen natronfreien Salpeter.

Der Salpeter krystallisirt in zwei von einander verschiedenen Formen einer *prismatischen*, der des Aragonits, und einer *rhomboedrischen*, der des salpeters. Natrons und des Kalkspaths ähnlich. Bei sehr flachen Tropfen und den Lösungen des Salpeters in Weingeist bilden sich zuweilen bloss rhomboëdrische Krystalle, und man sieht gar keinen prismatischen Salpeter.

Wo beide Arten von Salpeter zusammen sich bilden, bemerkt man, dass so wie der fortwachsende prismatische Stab in die Nähe eines rhomboedrischen Krystalls kommt, dieser auf den, dem Prisma zugekehrten Seite zum Theil aufgelöst wird; kommen aber beide Krystalle in Berührung, wenn der Stab rascher fortwächst als das Rhomboeder sich auflösen kann, so wird letztes augenblicklich zerstört, und mit ihm alle derselben Form angehörige Krystalle, die mit ihm in Berührung stehen; die Masse wird trüber und aus vielen Punkten des Randes sieht man bald prismatische Krystalle hervorgehen. Die Rhomboëder werden hier also in prismatische Krystalle verwandelt. Die Flüssigkeit, welche an die Prismen einen Theil des aufgelösten Salzes abtritt, wird dadurch in den Stand gesetzt, von den rhomboedrischen Krystallen etwas aufzulösen, die löslicher sind als jene.

In einem dicken Salztropfen, wo die prismatischen Dendriten Zeit und Raum haben, sich nach allen Seiten auszubreiten, entgeht nicht leicht ein rhomboedrischer Krystall der Zerstörung. Bei Krystallen, die aus einer grössern Quantität einer Salpeterlösung sich gebildet haben, nimmt man daher niemals Rhomboeder wahr, selbst die anfangs aus erkaltenden Auflösungen sich absetzenden harten körnigen Krystalle sind nichts als prismatischer Salpeter.

Beide Arten von Salpeter haben dieselben Bestandtheile, unterscheiden sich aber durch ihre Form, ihre Auflöslichkeit in Wasser, und wahrscheinlich auch noch in andern Punkten. Sie bieten ein neues Beispiel von Isomerie dar, welches sich durch die gleichzeitige Entstehung und die Wechselwirkung beider Arten vor andern auszeichnet.

Die Hauptform des rhomboedrischen Salpeters ist eine rhombische Tafel von 102° 50′, was einem Rhomboeder mit dem Neigungswinkel von 106° 36′ entspricht. Ausser diesem Rhomboeder kommen noch das erstere stumpfe, ein und

vielleicht beide regulär sechs. Prismen, ein Drei und Drei-Kantner in der Zone der Seitenkanten des Hauptrhomboeders und die gerade Abstumpfung der Hauptecke vor.

Salpeter und Kalkspath, wobei man schon den Zusammenhang zwischen Salpeter und Arrogonit kannte, aber nicht berücksichtigte, sowie die dimorphen Krystalle, sind also in beiden Formen isomorph. (*Poggend. Annal. XL.* 447.)

Weinsteinsaures Ammoniak-Kali. Darstellung.

Die Darstellung dieses Salzes durch Auflösen von Weinstein in Salmiakgeist ist gut, aber es ist unrichtig, dazu einen recht starken Salmiakgeist anzuwenden. Ein solcher von 0,960 ist nach Wittstein am passendsten, damit die nöthige Quantität Wasser vorhanden ist, die die Auflösung des gebildeten *Tart. ammoniat* erfordert, die aber nothwendig ist, damit der ausgeschiedene weinsteinsaure Kalk durch Filtration entfernt werden kann. (*Buchn. Repert. LXI.* 215.)

Cyanverbindung.

Darstellung von Kaliumeisencyanid in Krystallen.

Wittstein fand die Angabe Winckler's völlig bestätigt, dass man durch rasches Abdampfen einer Auflösung dieses Salzes vorzüglich schöne rothe Krystalle erhält, während sonst gewöhnlich verworrene Nadeln von bronçefarbigem Schiller anschiessen. (*Buchn. Repert. LXI.* 209.)

Natrium.

Natronsalze.

Zersetzung der schwefels. Alkalien durch kohlens. u. phosphors. Baryt.

Da nach Kölreuter's Versuchen die kohlens. und schwefels. Alkalien durch kohlens. und phosphors. Baryt sich zersetzen lassen, so liess sich vermuthen, dass das mit schwefels. Natron verunreinigte phosphors. Natron durch Behandlung mit phosphors. Baryt sich werde rein darstellen lassen. Gossmann hat darüber Versuche angestellt, die aber diese Erwartung nicht rechtfertigten. 0,5 phosphors. Baryt wurden mit 2 glaubersalzhaltigem phosphors. Natron geglühet, die Masse aufgelöst und filtrirt. Sie gab mit Chlorbaryum noch eben so viel Schwefelsäure zu erkennen als vorher. Eben so wenig gelang es auf nassem Wege, wenn selbst 1 phosphors. Baryt auf 2 des unreinen phosphors. Natrons genommen wurden.

Es wurde 1 phosphors. Baryt mit 2 kryst. schwefels. Natron auf trocknem, wie auf nassem Wege behandelt, allein keine vollkommne Zersetzung bewirkt, diese trat auch nicht ein, als gleiche Theile beider Salze behandelt wurden. Auch bei schwefels. Natron und kohlens. Baryt bildete sich zwar eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, aber keine völlige Zersetzung. (*Buchn. Repert. LXI.* 19.)

Phosphors. Natron - Ammoniak.

Die Darstellung des phosphors. Natron-Ammoniaks durch Krystallisiren aus einer heissen Auflösung von 6 kryst. phosphors. Natron und 1 Salmiak in heissem Wasser, giebt ein Präparat, welches immer Spuren von Chlorverbindung enthält. Wenn dieses in den meisten Fällen auch nicht schadet, so kann es doch in einigen Fällen hinderlich seyn, wenn man z. B. Chlor in einer Verbindung entdecken will mittelst des Löthrohrs, nach Berzelius. Es ist daher zu rathen, das Doppelsalz durch Zusammensetzung seiner einfachen Salze darzustellen, durch Auflösen von 2 At. kryst. phosphors. Natron und 1 At. phosphors. Ammoniak und Krystallisiren. Wenn die letzten Flüssigkeiten nicht mehr krystallisiren wollen, wegen Verlust von Ammoniak, die dann sauer reagiren, so sättigt man sie wieder mit Ammoniak, und erhält aufs neue daraus Krystalle. (*Buchn. Repert. LXI.* 216.)

Sodafabrikation.

Nach den Erfahrungen von Siemens soll sich die Sodafabrikation am besten mit einer Salmiakfabrik verbinden lassen, indem bei einer solchen, wo Kochsalz und schwefels. Ammoniak angewendet werden, mit jedem Pfunde Salmiak fast $1\frac{1}{2}$ Pfund niedergeschlagenes Glaubersalz, gleich 3 Pfund krystallisirtes, gewonnen werden. Das Glaubersalz wird mit dem, als Abfall von der Salmiakfabrikation sich ergebenden Kohlenpulver, mit Kalk, etwas Eisen und Braunstein in einem Reverberirofen geschmolzen und ausgeglühet, wodurch eine Soda entsteht, die an 80 $\frac{0}{0}$ kryst. kohlens. Natron ausgiebt. (*Mittheil. des Hannöv. Gewerbsvereins. vergl. Annal. der Pharmac. XXIII.* 156.)

Lithium.

Kohlensaures Lithionsalz.

Darstellung von kohlens. Lithion aus Lepidolith.

A. Werner giebt (in *Erdmann's Journ. XII.* 55) folgende Methode an, das kohlens. Lithion aus Lepidolith darzustellen. 1 Th. geschlämmtes Lepidolithpulver wird mit 2 Th.

Aetzkalk $1\frac{1}{2}$-2 Stunden rothgeglüht, wo das Ganze als eine weissgraue Masse nach dem Erkalten erscheint, die zerrieben mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersäuert wird, unter Zusatz von Wasser. Die vom Ungelösten abgesonderten Flüssigkeiten werden verdampft, wodurch sich Gyps ausscheidet, dann durch kohlens. Natron die Alaunerde, Eisen und Mangan gefällt, worauf man filtrirt und wieder abdampft, und nun aus der kohlens. heissen concentr. Lauge das Lithion mit kohlens. Natron, welches in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst wird, als kohlens. Hydrat niederfällt. Aus der Mutterlauge scheidet sich durch ferneres Verdampfen noch etwas kohlens. Lithion aus, welches mit dem andern vereinigt, öfters mit Wasser angerührt und gepresst wird. Es ist gut, die rückständige Lauge ganz zur Trockne abzudampfen, dann wieder aufzulösen, oder das in ihr noch enthaltene Lithion auf die bekannte Weise mit phosphors. Natron niederzuschlagen.

Das noch feuchte kohlens. Lithion wird zur vollständigen Reinigung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; wird die Auflösung von kohlens. Ammoniak getrübt, so setzt man davon so lange hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt, dampft ab und verfährt wie zuvor, nur dass man jetzt zur Fällung kohlens. Ammoniak anwendet. Die Mutterlauge dampft man zur Trockne ab und erhitzt, bis alles überschüssig zugesetzte kohlensaure Ammoniak und das gebildete Chlorammonium verflüchtigt ist, wo Chlorlithium mit etwas Kohlens. gemengt, zurückbleibt. Der durch kohlens. Ammoniak erhaltene schneeweisse Niederschlag wird einigemal mit Wasser, zuletzt mit Weingeist vollständig ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet; er ist reines kohlens. Lithion.

Strontium.

Strontiumeisencyanür.

Darstellung und Eigenschaften.

Dieses Salz ist von A. Bette dargestellt worden. In Ermangelung von reinem Strontian konnte das gewöhnliche Verfahren, Berlinerblau mit Strontian zu digeriren, nicht angewandt werden, und kohlens. Strontian zersetzt das Berlinerblau nicht; auch das Bleieisencyanür wird durch kohlens. Strontian nicht zersetzt. Es wurde daher kohlens. Strontian mit der sogenannten eisenhaltigen Blausäure oder

Wasserstoffeisencyanür behandelte, dargestellt durch Zersetzen von 1 Doppelat. Kaliumeisencyanür mit 4 At. Weinsteinsäure. Die Auflösung des Wasserstoffeisencyanürs wurde mit kohlens. Strontian digerirt, der Weingeist entfernt, filtrirt und zum Krystallisiren verdampft. Beim Verdampfen bildet sich eine reichliche Menge einer grünen Masse, wahrscheinlich des sogenannten Berlinergrüns, die sich nicht abscheiden lässt, mit in die Krystalle übergeht und ihnen ein gelblichgrünes Ansehn ertheilt. Erst durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren gelingt es, sie rein zu erhalten.

Das reine Strontiumeisencyanür bildet blassgelbe rhombische Säulen mit schief aufgesetzter Endfläche und abgestumpften Seitenkanten; in der Regel sind die breitern Seitenflächen so ausgedehnt, dass die Krystalle tafelförmig erscheinen. Es löst sich in 2 kalten und weniger als 1 heissen Wasser, in Weingeist ist es schwerlöslich, verwittert an der Luft und wird weiss, ohne dass die Krystalle dabei ihren Zusammenhang verlieren, gerade wie es beim Kaliumeisencyanür der Fall ist, wobei sie 21 $\frac{0}{0}$ an Gewicht, oder die Hälfte ihres Krystallwassers, $7\frac{1}{2}$ Atom, und im Wasserbade 38,6 $\frac{0}{0}$ verlieren, was 14 Atomen entspricht, die unverwitterten Krystalle enthalten 15 At. Wasser. Die Zusammensetzung dieses Salzes nämlich ist:

		Versuch
2 At. Strontium	26,62	26,34
1 — Eisen	8,25	8,36
6 — Cyan	24,08	24,02
15 — Wasser	41,05	41,28
	100.	100.

Das eine Atom Wasser, welches sich durch Erhitzen in heissem Wasserdampf nicht entfernen liess, wird wahrscheinlich erst, wie das letzte halbe Atom der entsprechenden Cyanüre des Baryums und Calciums, bei einer höheren Temp., und zwar einer solchen, wo eine Zersetzung der Verbindung eintrit, ausgetrieben. (*Annal. der Pharmacie. XXII.* 148.)

Baryum.

Baryt und Strontian.

Zusammensetzung der Hydrate.

In *B. IX.* 2 *R. S.* 144 *dies. Zeitschr.* ist eine neue Analyse der Hydrate von Baryt und Strontian von J. D. Smith angeführt. H. M. Noad hat nun kürzlich wiederum eine neue

Untersuchung der Krystalle dieser Hydrate angestellt, und gefunden, dass das Barythydrat, welches er analysirte, auf 76,6 (oder 1 At.) Baryt 86,69, nahe 9¾ At., Wasser und das Strontianhydrat auf 51,8 (1 At.) Strontian 82,62, mehr als 9 At. Wasser enthielt. Es wäre also wahrscheinlich, dass noch Hydratstuffen dieser Körper mit mehr als 9 At. Wasser existiren. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. XI.* 301.)

Baryt- und Strontiansalze.

Darstellung.

Zur Darstellung von Baryt- und Strontiansalzen giebt Anthon folgendes Verfahren an: 10 schwefels. Baryt oder Strontian, 5 Pottasche und 2 Kohle werden zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse wird ausgeschöpft, nach Erkalten in kleine Stücke zerschlagen, mit Wasser ausgewaschen und der ungelöste Rückstand je nach Bedarf mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt. Die das Schwefelkalium enthaltenden Laugen können zu andern Zwecken, Darstellung von Schwefelmilch u. s. w. verwandt werden. Bei dieser Methode wird, wie man sieht, das unangenehme Auftreten von Schwefelwasserstoffgas umgangen. (*Buchn. Repert. LXX.* 326.)

Darstellung des salpeters. Baryts für Feuerwerke.

Der salpeters. Baryt lässt sich, nach Duflos, behufs Anwendung zu Feuerwerken und zur Darstellung des kaustischen und kohlens. Baryts vortheilhaft auf folgende Weise gewinnen. Ein Gemenge aus 15 Schwerspath, 8 Chlorcalcium und 3 Kohle wird in unglasirten rohen Töpfen im Flammofen geschmolzen, nach Erkalten gepülvert und wiederholt mit 60 kaltem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeiten werden zu 70 Th. eingekocht, mit einer heissen möglichst concentr. Auflösung von 12 Chilisalpeter vermischt und 24 Stunden lang ruhig hingestellt. Der abgeschiedene salpeters. Baryt wird durch Umkrystallisiren gereinigt; er beträgt 12 - 14 Theile. (*Polytech. Centralbl.* 1837. 1116.)

Kohlensaurer Baryt.

Neue Anwendung.

Der Werth dieses Salzes wird, wie Duflos bemerkt, für viele Zweige der chemischen Technik zu wenig gewürdigt, so z. B. in der Zuckerfabrikation aus Runkelrüben und Stärkmehl, um die Schwefelsäure zu entfernen, statt des Kalks, der Kreide und der Thierkohle, wo er gewiss vor diesen

Substanzen Vorzüge besitzt. Der scheinbar hohe Preis kann kein Hinderniss für die Anwendung abgeben, da er bei vorkommender Nachfrage wohlfeil genug sich würde darstellen lassen. (*Polytech. Centralbl.* 1837. 1116.)

Magnium.

Magniumeisencyanür.

Darstellung.

Eben so unrichtig wie die früheren Angaben über das Strontiumeisencyanür sind, sind nach A. Bette auch die über das Magniumeisencyanür, was derselbe analog, wie oben beim Strontiumeisencyanür angegeben, mittelst der Eisenblausäure und kohlens. Magnesia darstellte. Durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung erscheint das Cyanür in kleinen nadelförmigen Krystallen, mit einem schwachen Stich ins Gelbliche; es ist luftbeständig, und löst sich in 3 kalten Wasser. Kohlens. Natron und kohlens. Ammoniak bringen nur in der Kälte einen Niederschlag darin hervor. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 152.)

Zink.

Krystallisation

Von der Zinkhütte vom Altenberge bei Henri-Chapelle (zwischen Aachen und Lüttich) erhielt Nöggeroth Stücke von einem etwas über einen halben Zoll dicken geflossenen Zinkkuchen, die besonders nach der Oberfläche hin porös erscheinen, und zum grossen Theil hier aus kleinen fast alle mit dem blossen Auge erkennbaren Krystallen bestehen, die meistens eine Linie lang und alle 6s. Prismen mit geraden Endflächen sind, 4s. Prismen liessen sich dabei nicht beobachten. (*Poggend. Annal. XXXIX.* 324.)

Legirung mit Eisen.

Dass Zink durch Umschmelzen in eisernen Kesseln eisenhaltig werde, ist bekannt, eine bestimmte Legirung von Eisen und Zink wurde aber erst durch Berthier nachgewiesen, bei Untersuchung einer solchen Masse, die am Boden eines eisernen Kessels sich gebildet hatte. Elsner hat Gelegenheit gehabt, eine unter ähnlichen Verhältnissen entstandene Legirung zu untersuchen, von einer Zinkhütte aus Oberschlesien. Sie ist feinkörnig, spröde, von 6,7 spec. Gew., zinnweiss und besteht aus:

Zink	93,01
Eisen	6,24
Kohle	0,75
	100.

Sie hat also fast dieselbe Zusammensetzung wie Berthier fand. Der Zink wird in Oberschlesien jetzt nicht mehr in eisernen, sondern in irdenen Kesseln aus feuerfestem Thon geschmolzen, die auf ähnliche Weise wie die Muffeln verfertigt werden. (*Journ. f. pract. Chem. XII.* 303.)

Unoxydirbares Zink.

Auf dem den General d'Arlincourt gehörigen Hüttenwerke zu Thieronville bei Gisors, hat man eine Methode entdeckt, das Zink gegen die Einflüsse der Temp. als auch gegen die Einwirkung von Seewasser, schwefelhaltigem Wasser und selbst Salpetersäure von 20° Stärke zu schützen. Es leuchtet ein, welch ein grosser Vortheil daraus erwachsen müsste, könnte man das Zink auf eine leichte Weise unter den bemerkten Einflüssen, wenn auch nicht unoxydirbar (!), doch wenigstens weniger leicht oxydirbar machen, als es sonst ist. Nach Untersuchungen von Dumas besteht nun das Arlincourtsche Zink aus einer Legirung von Zink, Blei und Zinn, und widersteht wirklich den Einwirkungen schwacher Säuren und der Luft sehr gut, man weiss aber noch nicht gewiss, ob es in der Länge auch dem Seewasser zu widerstehen vermag, so dass man es mit einer Ersparniss von zwei Drittel der gegenwärtigen Kosten anstatt des Kupfers zum Beschlagen der Schiffe verwenden könnte, wie der Erfinder glaubt. (*Dingler's polytechn. Journ. LXI.* 317. 396.)

Löthen.

Zink lässt sich leicht löthen, wenn man, nach Mohr, die zu löthende Stelle vorher mittelst einer Federfahne mit gewöhnlicher mit $\frac{1}{3}$ Wassers verdünnter Salpetersäure bestreicht, dadurch nämlich wird erst die reine Metallfläche bloss gelegt, was zum Löthen Bedingung ist.

Zinkoxyd.

Die Methode Stickel's, Eisen aus dem schwefels. Zinkoxyd abzuscheiden, das man zur Darstellung von Zinkoxyd auf nassem Wege benutzen will, mittelst Digestion der Salzauflösung mit ohngefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts des Salzes an Holzkohle fand Wittstein bestätigt. Derselbe beschreibt auch die Destillation des Zinkmetalls, wenn man sich reines Metall verschaffen will zur Darstellung des Zinkoxyds auf trocknem Wege. (*Buchn. Repert. LXI.* 220.)

Kadmium.

Kadmiumsalze.

Darstellung. Die Darstellung von Kadmiumsalzen, z. B. schwefels. oder chlorwasserstoffs. durch Einwirken der Säuren auf das metallische Kadmium, ist langwierig, weil die Einwirkung jener Säuren auf das Metall auch bei erhöheter Temp. so langsam ist. Es ist daher am besten, nach Anthon, das Metall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit kohlens. Natron zu fällen, und das kohlens. Kadmiumoxyd zur Darstellung anderer Kadmiumsalze zu benutzen. (*Buchn. Repert. LVIII.* 260.)

Antimon.

Darstellung des reinen. Auf Versuche von Buchner (*Dess. Repert. LVIII.* 26), über Liebig's Methode, zur Darstellung eines reinen Antimons (*Diese Zeitschr. 2 R. VIII.* 196) bemerkt Liebig: „Der im Handel vorkommende *Regulus* ist entweder bei Gegenwart eines Ueberschusses von Eisen erhalten worden, oder die Menge des zugesetzten Eisens war zur Reduction nicht hinreichend. Im erstern Falle enthält der *Regulus* eine Verbindung von Eisen mit Antimon, gemengt mit Schwefeleisen, im andern Falle enthält der *Regulus* eine gewisse Menge Schwefelantimon und Schwefeleisen. Schwefeleisen und Antimon besitzen beinahe gleiches spec. Gew., weshalb sich beide bei der Darstellung des *Regulus* nicht vollkommen von einander trennen". Die Methode von Liebig ist vorzugsweise auf die Reinigung von *Regulus antimonii* berechnet, welcher kein Antimoneisen enthält, jedoch kömmt, wie die Erfahrungen zeigen, auch ein solcher häufig im Handel vor.

Reines Antimon verliert beim Schmelzen mit kohlens. Natron nicht merklich an seinem Gewicht; je mehr es aber Schwefeleisen und Schwefelantimon enthält, desto grösser muss der Gewichtsverlust bei dieser Behandlung seyn. Alles Schwefeleisen zieht in die Schlacke.

Enthält der rohe *Regulus* Eisen oder Schwefelantimon, so wird der Verlust zum Theil ersetzt durch das Antimon, welches aus dem nach der Vorschrift zugesetzten Schwefelantimon durch das vorhandene Eisen reducirt wird, oder durch Antimon, welches beim Schmelzen von überschüssigem kohlens. Natron mit Schwefelantimon unter allen Umständen regulinisch abgeschieden wird, welche Quantität

14—17 Procent von dem Gewichte des Schwefelantimons beträgt.

Bei der Reinigung eines *Regulus*, welcher *Antimoneisen* enthält, muss der Zusatz von Schwefelantimon vergrössert werden, und zwar in dem nämlichen Verhältniss als der Eisengehalt steigt. Hat man die Absicht, grössere Quantitäten von rohem *Regulus* zu reinigen, so ist es unter allen Umständen zweckmässig, vorher eine Probe von einem halben Pfunde Metall nach der gegebenen Vorschrift zu behandeln, man wird alsdann leicht beurtheilen, ob der Zusatz von Schwefelantimon vergrössert werden muss oder nicht. Auch wenn man mehr Schwefelantimon nimmt, als gerade nöthig ist, so ist dem Verlust an Antimon beizukommen, wenn man die antimonhaltige Schlacke sammelt und mit Zusatz von Kohle schmilzt, wodurch aber freilich ein sehr unreines und arsenikreiches Antimon gewonnen wird. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 58. Vergl. *Buchn. Repert. LXI.* 374.)

Anthon bemerkt, dass bei Anwendung der Liebigschen Methode zur Schmelzung keine Graphittiegel genommen werden müssen, weil man darin ein Antimon erhält, das zwar einen stark glänzenden Bruch zeigt, aber so viel Natrium enthält, dass es an der Luft bald matt wird, einen alkalischen Geschmack bekömmt und auf der Oberfläche kohlens. Natron auswittert.

Dieser Natriumgehalt entsteht durch die reducirende Kraft des in der Graphittiegelmasse enthaltenen Kohlenstoffs auf das in der Mischung enthaltenen kohlens. Natron, dessen Reduction durch die Anwesenheit des Antimons begünstigt, bei einem bedeutend niedrigen Hitzgrade vor sich zu gehen scheint. (*Buchn. Repert. LIX.* 337.)

Vitrum Antimonii.

Darstellung. Folgende Vorschrift hierzu giebt A. Werner in *Erdmann's Journ.* (*XII.* 53.) Feingestossenes Schwefelantimon wird auf der Platte eines liegenden Reverberirofens zwei Finger hoch aufgetragen und bei gelindem Feuer unter Umrühren mit einer siebförmig durchlöcherten Krücke geröstet, wobei man sich zu hüten hat, dass das Feuer nie dahin kommt, dass Fluss entsteht, die Schweflichtsäure darf nur mässig fortdampfen, ohne dass der Schwefel sich entzündet; erst später, wenn die Dämpfe der Schweflichtsäure sich mindern, kann man die Temp. zur schwachen Rothgluth verstärken, und krückt nach

Auskühlen des Ofens die aschgraue Antimonichtsäure heraus.

Das Schmelzen der Antimonichtsäure mit Schwefelantimon wird am besten in mässig grossen bedeckten hessischen Schmelztiegeln unternommen, erst wenn die Masse ruhig mit spiegelnder Fläche fliesst, wird ausgegossen; nach dem Ausleeren stellt man den Tiegel sogleich in die Gluth zurück, trägt eine neue Quantität der Mischung ein, und fährt damit wie oben fort.

Durch folgende 4 quantitative Verhältnisse werden vier verschiedene Farbennüancen des Spiessglanzglases erzeugt.

100 Antimonichtsäure und 6,69 Schwefelantimon geben ein dunkelhyacinthrothes durchscheinendes Glas.

100 Antimonichtsäure mit 5,18 Schwefelantimon: schön durchsichtig hyacinthrothes Glas.

100 Antimonichtsäure und 4,39 Schwefelantimon: gelblichrothes durchsichtiges Glas.

100 Antimonichtsäure mit 3,35 Schwefelantimon: röthlichgelbes durchsichtiges Glas.

Ueberall fand Werner den Bruch glasartig, nie krystallinisch, wie letztere Beschaffenheit Berzelius einem guten Spiessglanzglase zuschreibt.

Goldschwefel.

Neue Bereitungsart.

Folgende Methode von Mitscherlich ist leicht ausführbar, und liefert auch aus arsenikalischem Schwefelantimon einen arsenikfreien Goldschwefel. $5\frac{1}{2}$ Pfund kryst. kohlens. Natron werden in einem blanken eisernen Kessel in Wasser aufgelöst, und in die zum Kochen erhitzte Auflösung in kleinen Portionen 2 Pfund gebrannter Kalk, vorher zu Hydrat gelöscht, eingetragen, und darauf ein Gemenge von 4 Pfund 7 Unzen fein geschlämmtem Schwefelantimon mit $6\frac{1}{2}$ Unze gewaschenen Schwefelblumen; nach halbstündigem Kochen wird colirt, der Rückstand (ein Gemenge von kohlens. Kalk, Antimonoxydkalk und arsenichts. Kalk) abgespült, das Durchgeseihete zur Krystallisation abgedampft, und durch fortwährendes Rühren das Schwefelsalz aus Schwefelantimon und Schwefelnatrium in kleinen Krystallen abgeschieden, die man auf einem Filter sammelt und mit dest. Wasser aussüsst.

In der Mutterlauge bleibt das bei weitem leichter lösliche Schwefelsalz aus Schwefelarsenik mit Schwefelnatrium, schon an seiner Krystallform kenntlich, zurück.

Das Antimonschwefelsalz beträgt etwa 4 — $4\frac{1}{2}$ Pfund, wird in 80 — 100 Th. dest. Wasser gelöst, und die Auflö-

sung so lange mit verdünnter Schwefelsäure präcipitirt, als noch ein orangefarbener Niederschlag entsteht, der nach Aussüssen und Trocknen 2 Pfund beträgt. (*Berl. Jahrbuch XXI.* 219.)

Chlorschwefel-Antimon.

Bildung.

Nach Cenedella sollen durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Chlorcalcium glänzende bleigraue Nadeln sublimiren, die zusammengesetzt sind aus $SbS_2 + Cl_2$. (*Gazett. eclett.* 1835. 23. *Journ. de Pharmac. XXII.* 669.)

Molybdän.

Molybdänsuperchlorid.

Darstellung und Zusammensetzung.

Dieses Chlorid wurde zuerst von Berzelius durch Behandeln von Molybdänoxyd mit Chlorgas dargestellt. Durch Wasser zerfällt es in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure, und konnte daher mit Recht als ein der Molybdänsäure analoges Chlorid angesehen werden. H. Rose hat hierüber neue Versuche angestellt. Die Chlorverbindung wurde bereitet aus braunem Molybdänoxyd, welches durch Reduction der Molybdänsäure bei gelinder Hitze erhalten war. Auf diese Weise liess sich, wenn die Säure nicht vollständig in Oxyd verwandelt wurde, das Oxyd leichter rein von metallischem Molybdän erhalten, als wenn es durch Erhitzen eines Gemenges von molybdänsaurem Natron und Salmiak dargestellt wird. Das auf letzte Weise bereitete Oxyd war rein schwarz und gab, mit Chlorgas behandelt, immer, ausser Molybdänsuperchlorid, etwas rothes dem Oxyde entsprechendes Molybdänchlorid, das sonst nur durch Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Molybdän sich bildet.

Das Molybdänsuperchlorid löst sich in Wasser milchigt, durch sich ausscheidende Molybdänsäure, die aber durch Ammoniak sogleich aufgelöst wird.

Ist molybdäns. Molybdänchlorid.

Das Resultat der Analyse nähert sich dem Verhältniss einer Verbindung, die analog dem chroms. Chromchloride und dem wolframs. Wolframchloride, aus 2 At. Molybdänsäure und 1 At. eines Molybdänchlorides, das der Mo-

lybdänsäure entspricht, nämlich $2MO_3 + MoCl_6$, dieses giebt:

Molybdän	. . . .	48,22
Chlor	. . . .	35,66
Sauerstoff	. . . .	16,12
		100.

Das molybdänsaure Molybdänchlorid lässt sich auch darstellen, wenn man Molybdänsäure mit schwefelsaurem Kali mengt, concentr. Schwefelsäure zusetzt, und durch Erhitzen in einer Retorte abdampft, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Bringt man darauf Chlornatrium in die Retorte, und erhitzt von neuem, so erhält man molybdäns. Molybdänchlorid, das indessen einen Stich ins Bräunliche hat. Zuletzt zeigt sich eine geringe Menge eines rothen Sublimats von Chlormolybdän.

Chromsaure Chloride.

Die flüchtigen Verbindungen der Chromsäure, der Wolframsäure und der Molybdänsäure mit den Chloriden ihrer Metalle haben unter einander eine übereinstimmende Zusammensetzung, wie die Säuren und die Chloride selbst, aus denen sie bestehen. Es scheinen vorzüglich nur die Säuren, welche aus 1 At. Radikal mit 3 At. Sauerstoff bestehen, Verbindungen mit den ihnen entsprechenden Chloriden, welche wahrscheinlich im isolirten Zustande nicht bestehen können, zu bilden. Es gelang Rose nicht, ähnliche Verbindungen von Säuren und Chloriden darzustellen, die eine andere Zusammensetzung haben.

Wahrscheinlich gehört auch das von Dumas entdeckte, der Mangansäure entsprechende grüne Manganchlorid, zu dieser Klasse von flüchtigen Chlorverbindungen. (*Poggend. Annal. XL.* 399.)

Wolfram.

Wolframoxyde.

Darstellung der Wolframsäure aus dem prismatischen Scheelerze.

Die auf dem bekannten Wege aus dem Wolfram darzustellende Wolframsäure ist meist eisenhaltig und nur durch öfters Auflösen und Fällen durch Kali und Salzsäure, rein darzustellen. Nach L. Moyer aber lässt sich die Darstellung durch Alkohol sehr abkürzen. Das Erz wird mit 2 At. kohlens. und 1 At. salpeters. Kali geschmolzen, die Masse in wenig Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem zum Theil ausgeschiedenem Eisenoxyde abgegossen, und mit

⅛ ihres Gewichts Alkohol von 95% geschüttelt, wodurch das Eisenoxyd und das durch den Alkohol aus der Mangansäure gebildete Manganoxyd vollständig niederfallen. Von der Flüssigkeit dest. man den Alkohol, und die rückbleibende Lösung von wolframsauren Kali und Kaliüberschuss wird nun mit Salzsäure zersetzt, und das entstandene milchweisse Fluidum in Quantitäten von 1 bis 10 Loth im Glaskolben aufgekocht, wodurch das weisse Pulver, die kalihaltige Wolframsäure zu weingelber Wolframsäure wird. (*Zeitschrift f. Physik von Baumgärtner und v. Holger* 1837. *S.* 221.)

Wolframchlorüre.

Darstellung und Zusammensetzung.

Das Wolframchlorid wurde von Wöhler erhalten durch Erhitzen von Wolframoxyd in einem Strom von trocknem Chlorgas, wobei es sich in zurückbleibende Wolframsäure und in flüchtiges Wolframchlorid zersetzt, welches letztere, da es durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Wolframsäure zerfällt, für ein der Wolframsäure analoges Chlorid gehalten wurde, und Malaguti glaubt, darin auch 47,11 Wolfram und 52,89 Chlor gefunden zu haben. Rose bereitete nun das Chlorid, indem er über Wolframoxyd, aus Wolframsäure durch Reduction mit Wasserstoffgas bei nicht zu starker Hitze gewonnen, um eine theilweise Reduction zu Metall zu vermeiden, trocknes Chlorgas leitete. Neben dem Chloride erhält man zugleich eine geringe Menge von rothem, dem Oxyde entsprechenden Chlorür, und auf der obern Wölbung der Glaskugel, in welcher das Wolframoxyd im Chlorgase erhitzt wird, setzt sich ein Sublimat ab, das sich nicht verflüchtigen lässt, und Wolframsäure ist. Durch gelindes Erhitzen lässt sich das rothe Chlorür vom Chlorid abtreiben, wird letztes aber plötzlich stark erhitzt, so bildet sich von neuem rothes Chlorür und Wolframsäure, während ein grösserer Theil des Chlorürs sich unzersetzt verflüchtigt.

Schon dieses Verhalten zeigt, dass das Chlorid keine reine Chlorverbindung sey, sondern auch Sauerstoff enthalte.

Ist wolframsaures Wolframchlorid.

Die Resultate der Analyse entsprechen einer Verbindung von 2 At. Wolframsäure mit 1 Atom Wolframchlorid, welches der Wolframsäure entspricht, $2 WO_3 + WCl_6$.

Wolfram	64,80
Chlor	24,25
Sauerstoff	10,95
	100.

Die Verbindung ist also ganz analog dem chroms. Chromchloride. (*Poggend. Annal. XL. 375.*)

Bonnet hat eine Chlorverbindung erhalten, indem er über mit Kohle vermengte und stark erhitzte Wolframsäure Chlorgas leitete. Diese bestand aus:

Wolfram	55,2
Chlor	40,0
Sauerstoff	4,8
	100.

Er betrachtet sie als $WO_3 + W_2 Ch_{12}$, als wolframsaures Wolframchlorid. (*L'Institut* 1837. 46. *Erdmann's Journ.* X. 206.)

Wolframbromüre.

Darstellung und Zusammensetzung von Oxybromüren.

Bonnet hat zwei *Wolframoxybromüre* dargestellt, indem er über mit Kohle vermischte und erhitzte Wolframsäure Bromdampf leitete. Die erste Verbindung bildet sich bei Rothglühhitze, und besteht nach der Analyse aus:

Wolfram	45,97
Brom	48,00
Sauerstoff	6,03
	100.

Sie ist $W_2 O_5 + W_2 Br_{10}$, eine Verbindung von 1 At. des blauen Wolframoxydes mit dem ihm entsprechenden Bromüre.

Das zweite Bromür entsteht unter denselben Umständen, aber in einer höheren Temperatur. Es besteht aus:

Wolfram	37,0
Brom	60,0
Sauerstoff	3,0
	100.

Es gilt also dafür die Formel $WO_3 + W_2 Br_{12}$, oder eine Verbindung von Wolframsäure mit Wolframbromür, wolframsaures Wolframbromid. (*L'Institut.* 1837. 46. *Erdmann's Journ.* X. 206.)

Chrom.

Chromsalze.

Chromalaun.

Löst man saures chroms. Kali in heisser Chlorwasserstoffsäure, so krystallisirt nach Peligot beim Erkalten eine Verbindung von Chromsäure

mit Chlorkalium, und in der Mutterlauge bleibt etwas Chlorkalium und Chromchlorid zurück. Nimmt man neutrales chroms. Kali, so verschwindet das Chlorkalium gänzlich, und man erhält ein Gemenge von Chromchlorid und Chromkalium, welches letztere aus der Flüssigkeit rein herauskrystallisirt.

Wenn nach R. Marchand der Chlorwasserstoffsäure aber $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts an Schwefelsäure zugesetzt wird, so verwandelt sich die Hälfte der Chromsäure in Chromoxyd, das sich mit der Schwefelsäure und dem gebildeten schwefels. Kali zu dem Doppelsalze, dem *Chromalaun* verbindet. Die von Fischer angegebene Methode, den Chromalaun aus dem sauren chroms. Kali mittelst Alkohol und Schwefelsäure zu bereiten, ist gewiss die vortheilhafteste, die vorstehende wird aber durch die Bildung des Chromoxydes mit der Chromsäure auf diese Weise nicht ohne theoretisches Interesse seyn. (*Poggend. Annal. XLI.* 594.)

Cerium.

Schwefelsaures Ceroxydul.

Verhalten der Auflösung und Zusammensetzung.

Wird eine Auflösung von Ceroxyd oder Cerchlorür in verdünnter Schwefelsäure eingedampft, so bilden sich nach Otto in der Flüssigkeit beim anfangenden Sieden kleine blassrothe Krystalle, die beim Erkalten sich wieder auflösen, beim Erhitzen aber wieder erscheinen. Die chemische Untersuchung bestätigte die Vermuthung, dass jene Erscheinung dadurch erfolge, dass einem andern in der Kälte leicht löslichen Salze durch die höhere Temp. ein Theil seines Wassergehaltes entzogen wird, den es beim Steigen der Temp. bis zu einem gewissen Punkte wieder aufnimmt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist: $CeO + SO_3 + 1\frac{1}{2}\,Aq$:

		Versuch
Ceroxydul	50,180	50,475
Schwefelsäure	37,272	36,941
Wasser	12,548	12,554
	100.	100.

Wenn man dieses Salz in kaltem Wasser löst, und die Auflösung bei gelinder Wärme eindampft, so bekömmt man eine blassröthliche Krystallmasse, welche 22,7 % Krystallwasser erhält, und besteht aus $CeO + SO_3 + 3\,Aq$ oder:

Ceroxydul	. . . . .	44,585
Schwefelsäure	. . . .	33,117
Wasser	. . . .	22,298
		100.

Dieses Salz ist es, welches beim Erhitzen der Auflösung sich unter Verlust von $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, die es beim Erkalten wieder aufnimmt, in das obige verwandelt. Es sind dieses Erscheinungen, wie man sie an einigen andern Salzen am kohlens. Natron und schwefels. Natron z. B. kennt. (*Poggend. Annal. XL.* 405.)

Eisen.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Das Verhalten der Salpetersäure zu oxydirbaren Metallen zeigt manche Eigenthümlichkeiten, die vermuthlich mit dem Grade der Affinität ihrer Elemente zu einander und mit der Eigenschaft dieser Säure in Verbindung stehen, durch Entziehen von mehr oder weniger Sauerstoff leicht auf verschiedene niedrigere Oxydationsstuffen überzugehen. Besonders auffallend sind die Wirkungen der Salpetersäure auf das Eisen, wie eine Reihe Beobachtungen von Keir, Wetzlar, Fischer, Fechner, Herschel, Schönbein, Faraday gezeigt haben. Das Eisen verhält sich hiernach oft als ein leicht oxydirbares Metall, dann wieder, unter scheinbar nur geringen Abänderungen des Versuchs, widersteht es dem Angriff der Säure mit grosser Hartnäckigkeit. A. Mousson, Professor der Physik in Zürich, hat versucht, dieses Verhalten zu erklären. Er sagt (*Poggend. Annal. XXXIX.* 330.): Aeltere Physiker nehmen an, dass das Eisen gegen die gleiche Flüssigkeit bald einen electronegativen, bald einen electropositiven Zustand annehmen könne, was aber, eben wie die neuerdings vorgeschlagenen Ausdrücke von Passivität und Activität nur Bezeichungen für eine Thatsache, aber keine Erklärung sind. Fischer und Braconnot hielten dafür, es bilde sich auf dem Eisen, als schützende Decke, ein in starker Salpetersäure unauflösliches salpeters. Eisen; allein auf dem unangegriffenen Metall entdeckt man auch mit dem bewaffneten Auge keine Spur eines dunklen Ueberzuges, vielmehr ist, wie Wetzlar schon bemerkt, das Eisen nie weisser und glänzender als eben in diesem Fall. Schönbein scheint die Erscheinung einer Wirkung eigenthümlicher Art, einer Veränderlichkeit in der innersten Thätigkeit der Atome zuzuschreiben. Gegen diese allen bisherigen

Ansichten widerstreitende Hypothese hat sich bereits Faraday erklärt, und hat sich wieder für eine Modification der Oberfläche des Metalls ausgesprochen, für die Erzeugung einer Oxydschicht, die auf ähnliche Weise starker, sogar heisser Säure widerstehen soll, wie es mit der des durch Hitze angelaufenen Eisens der Fall ist. Es muss aber hier ebenfalls bemerkt werden, dass das Auge keine Spur eines farbigen Ueberzuges entdeckt, und überdiess frägt sich, ob jene Indifferenz des geglüheten Eisens nicht grösstentheils von der Cohäsionsbeschaffenheit des Oxydulhäutchens herrühre, die auf nassem Wege wohl schwerlich auf gleiche Weise entstehen kann.

Erklärung der Schönbein-schen Versuche.

Mousson hat nun die Versuche wiederholt, und schlägt darnach eine neue Erklärungsart vor, auf die de la Rive zuerst fiel, der diesen Versuchen beiwohnte, und die sich durch ihre Einfachheit empfiehlt, wenigstens wenn man von der Oxydationstheorie der galvanischen Kette ausgeht, und auf drei Thatsachen beruht. 1) Die Salpetrichtsäure und die Salpetrichtsalpetersäure greifen das Eisen nicht an. 2) Bei Oxydation des Eisens in concentr. Salpeters. entsteht bei schwacher Wirkung Salpetrichtsäure, bei stärkerer Stickstoffoxydgas. 3) Jede Oxydation ist eine Electricitätsquelle, in welcher die positive Electricität nach der Säure, die negative nach dem Metalle hingetrieben wird.

Das Interesse, welches diese Sache mit sich führt, bewegt uns, ausführlicher bei diesem Gegenstande zu verweilen.

Das Eisen bleibt blank in concentr. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., wird aber aufgelöst unter heftiger Entwicklung von Stickstoffoxyd in einer Säure von 1,3. Ob nun das Blankbleiben von einer von Anfang oder erst später eintretenden Unveränderlichkeit herrührt, prüft man mit einem Galvanometer, unter Anwendung eines Platindrahtes als zweites eintauchendes Metall. Beim Einsenken des Eisens zeigt sich nun jedesmal, als Beweis einer schwachen Oxydation, ein Strom, der vom Eisen durch die Flüssigkeit zum Platin geht, und nach einiger Zeit verschwindet. Aber das entstehende Eisensalz scheint nicht dem Metalle später zum Schutz zu dienen, da Fischer die Spuren desselben in der Säure fand, und die berührende Flüssigkeitsschicht keine besondere Färbung zeigt. Wahrscheinlich bildet sich aber, in Folge der Desoxydation der Salpetersäure, die nur nicht bis zum Stickstoffoxyd heruntergeht, eine durch Adhäsion festgehaltene Hülle von Salpetrichtsalpetersäure, die das Eisen

nicht angreift. Man sieht nun wirklich schon im ersten Augenblick eine vom Draht herabsinkende schwerere Flüssigkeit, das Eisensalz, und später eine adhärirende Schicht von mehr gleicher Farbe, aber verschiedener, und zwar geringerer Brechbarkeit, als die übrige Flüssigkeit, diese Schicht ist die Salpetrichtsalpetersäure. Dieser Zustand tritt mit Verdünnen der Säure immer schwerer und später ein, und bei noch grösserer Verdünnung endlich erfolgt die Oxydation des Eisens unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, wo die Bewegung der Flüssigkeit die Ansammlung der nöthigen Menge Salpetrichtsäure verhindert, die zum Schutze des Eisens erforderlich ist. Bei der *Passivität* wäre also eine *Anhäufung*, bei der *Activität* aber eine *Entziehung* der Salpetrichtsäure vom Eisen vorhanden.

Wir wollen diese Erklärung an einem der Versuche folgen lassen.

Der Hauptversuch Schönbein's besteht bekanntlich darin, dass wenn man in eine Säure von 1,3 spec. Gew. einen geglühten oder früher in concentr. Salpeters. getauchten, also indifferenten Draht zuerst, und nachher in Berührung damit, einen frischen Draht eintaucht, *letzter ebenfalls beschützt bleibt.* In diesem Zustande bleibt er auch nach Wegnahme des ersten Drahts, und vermag einen dritten activen auf ähnliche Weise indifferent zu machen. Auch in diesem Fall sieht man anfangs einige Blasen entweichen, eine dünne Oxydhaut sich bilden, die ebenfalls unter Verbreitung einer Wolke eines Eisensalzes wieder verschwindet, und zuletzt nach Herstellung des Metallglanzes eine flüssige Hülle von verschiedener Brechung am Drahte sich sammeln. Es ist hier keine specifische Wirkung des indifferenten Eisens, sondern jene Mittheilung durch contact einzig in der Herstellung eines galvanischen Kreises, durch die sich berührenden Drähte und die Flüssigkeit zu suchen; denn man kann den passiven Draht mit gleichem Erfolge durch Platin, Gold oder jeden unangegriffenen gutleitenden Körper ersetzen. Bringt man das Galvanometer zwischen die eintauchenden Enden, so stellt sich der passive Zustand wieder ein, in Folge eines heftigen Stroms, der vom beschützten oder anfangs sich oxydirenden Draht als + Pol, durch die Flüssigkeit, zum schützenden Metall als — Pol übergeht. Das Aufhören des Angriffs rührt dann daher, dass eben dieser Strom nach gewöhnlichen electrochemischen Gesetzen den ersten dieser Drähte in grösserer Menge Säure zuführt, wodurch zuerst die Gasentwicklung und nachher die Oxydation selbst unterdrückt und darauf durch gleichzeitige Weg-

führung des anfangs gebildeten Eisensalzes der Metallglanz wieder hergestellt wird.

Eisen gegen salpeters. Salze.

Die Erscheinungen, welche das Eisen in der *Reduktion salpetersaurer Metallsalze* spielt, und die Wetzlar, Fechner und Fischer prüften, vorzugsweise am salpeters. Silber, hängen mit diesen Erscheinungen zusammen. Ein Eisenstäbchen in eine concentr. Auflösung dieses Salzes mit einem Ueberschuss von Salpetersäure von weniger als ein Drittel des Volumens (bei grösserer Menge umgiebt sich das Eisen schnell mit Salpetrichtsalpetersäure und bleibt dann unwirksam (*Berzelius Lehrbuch der Chem. III.* 428), getaucht, überzieht sich rasch mit reducirtem Silber, wobei das Eisen sich theils auf Unkosten des Silbers, theils auf Unkosten der Salpetersäure, die in Salpetrichtsäure übergeht, zu oxydiren scheint. Die Vegetationen, die da beginnen, wo zufällig weniger angegriffene doch leitende Stellen am Eisen sich befinden, wachsen in Folge von Strömen, die von dem in Oxydation begriffenen Draht durch die Flüssigkeit, besonders in die Enden der Vegetationen, und durch den Stamm derselben in den ersten zurückführen. Allmälig sammelt sich, unter gleichzeitiger Verbreitung eines Eisensalzes in die Flüssigkeit, Salpetrichtsäure in hinreichender Menge am Draht, dass die Oxydation des Eisens und damit die Reduction des Silbers aufhören, worauf dieses von der sauren Flüssigkeit neuerdings oxydirt und aufgelöst wird. Diese zweite Oxydation hat offenbar einen entgegengesetzten Strom, wie der anfänglich vom Eisen erregte zur Folge, und daher scheint es möglich, dass letzteres allmälig wieder von seiner Säure befreiet und dadurch zu einer neuen Reduction fähig wird. Dies scheint die Erklärung des von Fechner bemerkten sonderbaren Wechsels mehrmaliger Reduction und Wiederauflösung des Silbers zu seyn, eines Wechsels, in dem auch wirklich, wie die gegebene Erklärung es verlangt, der Strom jedesmal seine Richtung umkehrte, und welcher dann ein Ende fand, wenn ein zu grosses Verhältniss der freien Säure für das Eisensalz in Anspruch genommen war.

Nach dem Vorstehenden liegt also der tiefere Grund dieser Klasse von Erscheinungen in der *eigenthümlichen Natur* und der *besonderen Zersetzungsweise der Salpetersäure*, und das Eisen würde nicht durch ein specifisches Vermögen, sondern nur wegen des Umstandes, dass seine Affinitätsverhältnisse ein Wechsel der Wirkung mit Säuren von gewöhnlicher Concentration am leichtesten zulassen, besonders günstig sich zeigen.

Schönbein's Einwürfe.

Gegen diese Erklärungsweise von Mousson, so wie die von Faraday, nach welcher erster eine Schicht von Salpetrichtsäure, nach zweiter ein Oxydhäutchen die Schutzhülle des Eisens oder die Ursache seiner Passivität ist, macht Schönbein gewichtige Einwendungen. Wir wollen daraus nur Einiges ausheben. Eisen, wenn es als positiver Pol einer Säule functionirt, und diese mit ihm geschlossen wird, wird von Salpetersäure, selbst wenn sie noch so sehr, z. B. 200mal, mit Wasser verdünnt, nicht angegriffen, ja nicht einmal von dem Sauerstoff oxydirt, den der Strom aus dem Wasser an ihm ausscheidet. Nun kann aber, wie bekannt, die Salpetrichtsäure in Gegenwart von so viel Wasser gar nicht bestehen, es kann also auch in dem angegebenen Falle nicht die Salpetrichtsäure seyn, welche den Eisendraht vor der Oxydation schützt. Ueberdiess zeigt das Eisen eine gleiche Indifferenz, wenn die die Pole schliessende Flüssigkeit keine Salpetersäure enthält, also die Entstehung von Salpetrichtsäure unmöglich ist. Ferner: Gewöhnlicher Eisendraht schlägt aus der Kupfervitriollösung Kupfer metallisch nieder, ein passiver Draht aber hat dieses Vermögen verloren. Ein solcher Draht erhält aber seine Reactionsfähigkeit wieder unter den gleichen Umständen, unter welchen er wieder activ wird gegen Salpetersäure. Wie nun ein als positiver Pol functionirender Eisendraht passiv gegen Salpetersäure von jedem Concentationsgrade ist, eben so verhält sich derselbe auch gegen die Kupfersalzlösung, vorausgesetzt jedoch, es werde mit dem Drahte (wie dies auch die Salpetersäure fordert) die Säule geschlossen. So lange der Strom durch den Eisendraht geht, wird von diesem auch nicht eine Spur von Kupfer gefällt, sobald aber jener auf irgend eine Weise unterbrochen, z. B. der Draht von der Säule abgetrennt, oder aus der Flüssigkeit herausgenommen wird, überzieht sich dieser mit einem Kupferhäutchen. Offenbar rührt also die chemische Indifferenz des Eisens gegen die Salpetersäure und das Kupfersalz von einer und derselben Ursach her; da nun das Metall gegen die Vitriollösung passiv werden kann, ohne Mithülfe von Salpetersäure, also unter Umständen, wo Salpetrichtsäure gar nicht ins Spiel kommt, so folgt hieraus, dass in dieser Säure auch nicht der Grund der Passivität des Eisens liegen kann.

Ob ein gewöhnlicher Eisendraht in voltaischer Combination (wohin auch dessen Verbindung mit einem passiven Eisendraht zu rechnen ist), als passiv oder thätig in ge-

wöhnlicher Salpetersäure sich erweist, hängt einzig und allein von der Art und Weise der Schliessung der Kette ab; schliesst der gewöhnliche Draht, so tritt derselbe in den Zustand der Passivität, wird aber durch das negative Element der Kette deren Schliessung vollzogen, so zeigt sich das Eisen thätig. Da aber in beiden Fällen die Richtung des Stromes die gleiche bleibt, mit andern Worten, in den electrischen Gegensätzen der die Kette bildenden Metalle keine Veränderung eintritt, so können auch die Erscheinungen der Activirung und Passivirung des Eisens nicht allein durch electrische Verhältnisse bedingt seyn. Was bestimmend auf das fragliche Resultat mitwirkt, ist offenbar das Stattgefunden- oder Nichtstattgefundenhaben chemischer Action an dem gewöhnlichen Eisendrahte vor vollzogener Schliessung der Kette, das über der Ergebniss entscheidet. (S. hierüber ferner *Bibl. univers. Septbr.* 1836. *Poggend. Annal.* XXXIX. 137. 330. 342. S. ferner *B. LX.* 193.)

Passivität des Eisens in Kupfervitriollösung.

Bei seinen fernern Versuchen fand Schönbein, dass wenn ein Eisendraht mit dem positiven Pole einer Säule verbunden, und in eine Auflösung von Kupfervitriol eingeführt wird, die bereits in Verbindung mit dem negativen Pole steht, sich dieser Eisendraht vollkommen indifferent gegen die Flüssigkeit verhält; es schlägt sich an diesem Drahte keine Spur von Kupfer nieder, und es entwickelt sich an ihm Sauerstoffgas. Bei jeder andern als der erwähnten Schliessungsweise der Säule tritt diese Passivität des Eisens nicht ein.

Nun besitzt ein Eisendraht, den man durch einmaliges Eintauchen in sehr concentr. Salpetersäure passiv gemacht hat, nicht mehr das Vermögen, aus der Auflösung des Kupfersalzes Kupfer zu fällen, und die Aufhebung des passiven Zustandes findet ebenfalls unter den gleichen Umständen statt, unter welchen dieses Metall activ gegen die Salpetersäure wird. Man sollte daher glauben, dass die chemische Indifferenz des Eisens gegen Salpetersäure und die Kupfervitriollösung von einer und derselben Ursache herrühren, und dass unter allen Umständen unter welchen das Metall gegen die Säure passiv wird, dasselbe auch in Beziehung auf das Kupfersalz gilt. Aber ein an einem seiner Ende oxydulirter, platinter oder vergoldeter Eisendraht verhält sich in gewöhnlicher Salpetersäure, auf eine gewisse Weise eingetaucht, chemisch unthätig; ein gleich beschaffener Draht aber, auf die nämliche Weise in

Vitriollösung gebracht, fällt aus dieser Kupfer, oxydirt sich also auf Kosten des Kupferoxydes, und ist somit nicht indifferent gegen den Sauerstoff des letzten, wie das Eisen es doch gegen das gleiche Element der Salpetersäure unter den angegebenen Umständen ist.

Da nun bis jetzt keine Passivitätserregung mittelst voltaischer Combination beobachtet wurde, die nicht von einem electr. Strome von bestimmter Richtung, nämlich auf die passivirten Metalltheile begleitet gewesen wäre, und doch wahrscheinlich in einem solchen Strome auch der nächste Grund der chemischen Indifferenz des Eisens gegen den Sauerstoff liegt, so schrieb Schönbein das erhaltene negative Resultat vorzugsweise dem Umstande zu, dass die Vitriollösung den Strom schlechter leite als die Salpetersäure, also der im ersten Momente des Eintauchens eines oxydulirten, platinten u. s. w. Drahtes entstandene Strom nicht die für die Erregung der Passivität erforderliche Intensität habe. Nach vielen Versuchen aber gelang es Schönbein, eben durch das Eisen die gleiche Reihe von Passivitätserscheinungen in der Kupfersalzlösung hervorzurufen, welche dieses Metall in der Salpetersäure zeigt.

Wenn ein Eisendraht, der als positiver Pol einer Säule functionirt, in eine Auflösung von Bleizucker oder salpeters. Bleioxyd taucht, so legt sich um denselben Bleihyperoxyd an, welches in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, wenn es mit Eisen voltaisch combinirt ist, in diesem Metalle die Passivität zu erregen, und also auch ein höchst kräftiges voltaisches Element zu bilden.

Lässt man nun einen gewöhnlichen Eisendraht, der mit dem Pole eines aus zehn Paaren bestehenden Becherapparates verbunden ist, etwa 8 — 10 Minuten lang in einer Bleizukkerlösung stehen, während in letztere natürlich auch das negative Polende der Säule eintaucht, so ist dann dieser Draht für die Anstellung der Versuche geeignet, und wir wollen sein mit Bleihyperoxyd versehenes Ende *a*, und sein gewöhnliches *b* nennen. Soll nun die Indifferenz des Drahts gegen Salpetersäure eintreten, so muss das Ende *a* vor dem Ende *b* in die saure Flüssigkeit gebracht werden. Nach und nach verschwindet das an dem Versuchsdraht haftende Bleihyperoxyd in der Salpetersäure, und sobald die letzte Spur der schützenden Substanz verschwunden ist, im Fall die Säure nämlich nicht wenigstens ein spec. Gew. von 1,3 hat, wird der Draht von der Säure angegriffen.

Da nun Bleihyperoxyd von Salpetersäure, die frei von

Salpetrichtsäure, nicht angegriffen wird, so muss mit demselben eine chemische Veränderung vor sich gegangen, und es in Oxyd verwandelt seyn. Diese Desoxydation kann hier nur auf electrochemischem Wege bewirkt werden. In dem Augenblick, wo der Versuchsdraht in Salpetersäure taucht, erzeugt er einen electr. Strom, der vom Ende *b* durch die Flüssigkeit in das Hyperoxyd geht, und letztes also in Beziehung auf *b* negativ macht. Da dieser Strom aber, wie das Galvanometer zeigt, nur eine momentane Dauer hat, so reicht derselbe bei Weitem nicht hin, so viel Wasser zu zersetzen, damit der im negativen Bleihyperoxyd ausgeschiedene Wasserstoff dieses zu Protoxyd reducirt. Es sollte daher der grössere Theil des Hyperoxydes unzersetzt bleiben, was aber nicht geschieht; daher man aus dem allmäligen Verschwinden dieser Substanz schliessen muss, dass so lange noch eine Spur desselben am Eisendrahte vorhanden ist, ein schwacher Strom in der Kette kreise, welcher dann Wasser zersetzt und somit den zur Reduction des Bleihyperoxydes nöthigen Wasserstoff liefert.

Der mit Bleihyperoxyd versehene Draht in die Kupfersalzauflösung getaucht, verhält sich in seiner ganzen Ausdehnung vollkommen passiv, es schlägt sich keine Spur von Kupfer darauf nieder. Dieser Zustand der Passivität des Eisens dauert aber nur so lange, als *a* sich in der Kupfersalzlösung befindet, wird dieses Ende aus der Flüssigkeit herausgenommen, so überzieht sich *b* und jeder Drahttheil mit Kupfer.

Um zu sehen, ob die Passivirung eines Eisendrahtes in der Kupfersalzlösung von einem electr. Strome begleitet sey, wurde *b* des Versuchsdrahts mit dem einen Drahtende des Galvanometers und ein gewöhnlicher Eisendraht mit dem andern verbunden, und erst *a* und hierauf das freie Ende des gewöhnlichen Eisendrahts in die Kupferauflösung eingetaucht. Ob nun gleich unter diesen Umständen letzter passiv wurde, so zeigte sich die Nadel nicht im mindesten afficirt, was allerdings auffallend erscheinen muss, wenn man bedenkt, dass eine derartige Passivirung in Salpetersäure immer einen merklichen Strom in ihrem Gefolge hat. Wahrscheinlich war aber das Galvanometer nicht empfindlich genug, unter den erwähnten Umständen *noch* einen Strom nachzuweisen. Und dieses ist in der That später Schönbein gelungen. Es liess sich auf eine unzweifelhafte Weise ein electr. Strom nachweisen, und zwar so, dass er aus dem Ende *b* durch die Flüssigkeit in das Ende *a* trit. Demnach verhält sich letzteres zu erstern in electr. Beziehung

gerade so wie das geglühte oder verplatinte Ende eines Eisendrahtes zu seinen natürlichen, wenn beide in Salpetersäure eintauchen.

Durch diese Thatsache wird die Analogie zwischen den Passivitätserscheinungen des Eisens in der Kupfersalzlösung und in der Salpetersäure noch vollkommner, und die Ansicht, dass der electr. Strom zu der Passivität des Eisens in dem Verhältniss von Ursach zur Wirkung stehe, gewinnt dadurch eine neue Stütze. Räthselhaft bleibt aber die Entstehung des Stromes selbst, denn das Auftreten setzt irgend eine chemische Thätigkeit an dem Ende *b* voraus, und doch bemerkt man an diesem Theile des Drahts nichts, was eine solche anzeigte.

Das Eisen kann durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gegen Kupfervitriollösung auf gleiche Weise passiv gemacht werden, wie durch Bleihyperoxyd. S. *Poggend. Annal. XLI.* 40. 55. 56; vergl. ferner *The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. X.* 267. 276. 425; *Herschel in Annal. de Chim. et de Phys. LIV.* 87; *The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. XI.* 329

Schönbein hat ferner gefunden, dass Kobalt und Nickel nicht auf die Weise in den eigenthümlichen Zustand versetzt werden können als Eisen, was zu beweisen scheint, dass der eigenthümliche voltaische Zustand dieses Metalls nicht mit seinen magnetischen Eigenschaften in Beziehung steht. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. a. o. a. O.* 548.)

Eisenoxydul - Oxyd.

Als medicinisches Präparat.

Das unter dem Namen Eisenzucker von Klauer dargestellte Präparat (S. diese Zeitschr. 2 R. B. VIII. S. 201) veranlasste Wöhler, die Darstellung eines haltbaren Eisenoxydulpräparats auf nassem Wege, ohne Hülfe von Zucker zu versuchen. Es gelingt auf folgende Weise: Man wägt zwei gleiche Mengen reinen Eisenvitriol ab, löst die eine in der 8—12fachen Menge heissen Wasser, zu dem man etwas Schwefelsäure gemischt hat, erhitzt zum Sieden, und setzt Salpetersäure in kleinen Antheilen zu, bis das Oxydulsalz zu Oxydsalz geworden ist, die andere Hälfte löst man in möglichst luftfreiem Wasser auf, vermischt dann beide Auflösungen und schlägt sie mit einem wo möglich auf einmal zugesetzten Ueberschuss von Aetzammoniak nieder. Der braunschwarze Niederschlag wird noch einige Minuten lang

mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet, wobei er seine Farbe nicht ändert und auch nicht höher sich oxydirt.

Dieses Präparat ist ein Hydrat von Eisenoxyduloxyd ($FeO + Fe_2O_3$) und enthält $7\frac{8}{0}$ oder 1 Atom Wasser. Der proportionirte Verbindungszustand zwischen Oxydul und Oxyd scheint die Ursache zu seyn, dass sich das Oxydul darin an der Luft nicht höher oxydirt. Da dieses Präparat ein Hydrat ist, sich also in einem leicht löslichen Zustande befindet, so dürfte es als Arzneimittel eine geeignetere Anwendungsform seyn, als der gewöhnliche *Aethiops martialis*. Jedenfalls würde es sich sehr eignen zur Bereitung eines stets gleichförmigen Präparates. Man braucht es zu diesem Zweck nur in einer Retorte, oder sonst vor dem Zutritt der Luft geschützt, bis zur Austreibung des Wassers zu erhitzen. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 56) *).

Aethiops martialis.

Jodeisen.

Darstellung.

Wenn, nach Anthon, Jodeisen auf die Weise dargestellt wird, dass man Jod mit Eisenfeile und Wasser in Berührung lässt, und die grüne Auflösung verdampft, so stösst dieselbe, nach Anthon, Joddämpfe aus, wenn sie eine dickliche Consistenz angenommen hat, und dieses nimmt zu, bis der Rückstand trocken ist; dieser erscheint dann grün, riecht nach Jod, ist hygroskopisch und in Wasser nur theilweise löslich. Auf diese Weise wird also ein Präparat erhalten, welches nicht verdient, medicinisch angewandt zu werden, da es eben so ungleichförmig ist als sich an der Luft leicht zersetzt. (*Buchn. Repert. LVIII.* 261.)

Schwefeleisen.

Zur Entbindung von Schwefelwasserstoff.

Das auf bekannte Weise durch Vermischen von 1 Atom Eisen und 1 At. Schwefel mit Wasser und Austrocknen des Gemisches im Sandbade dargestellte Schwefeleisen entwikkelt nach Wittsteins Beobachtung durch Schwefelsäure

*) Gewiss verdient dieses Präparat vor dem bisherigen der Pharmakopoe einen entscheidenden Vorzug.
Br.

leichter Schwefelwasserstoff als das durch Glühen bereitete. (*Buchn. Repert. LXI.* 210.)

Eisensalze.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Gemischte Vitriole.

In der Färberei bedient man sich bekanntlich häufig des kupferhaltigen Eisenvitriols, der unter dem Namen: Baireuther, Adler- oder Salzburger Vitriol bekannt ist, und wovon jede Sorte ein ziemlich gleich bleibendes Verhältniss zwischen Eisen und Kupfervitriol zeigt. Dr. Heeren hat einige dieser Vitriole untersucht, und fand, dass der Gräfenthaler Vitriol auf 3⅔ Eisenvitriol 1 Kupfervitriol, der Goslarsche auf 7 Eisenvitriol nur 1 Kupfertheil enthält, letzter enthält bekanntlich auch Zink- und Manganvitriol. (*Mitth. des Hannöv. Gewerbvereins* 11 *u.* 12 *Liefer.*)

Salpetersaure Eisensalze. Ungenügende Kenntniss derselben.

Die meisten Chemiker nehmen vier verschiedene Verbindungen von Salpetersäure und Eisenoxyd an, ein *saures* Salz, durch Auflösen von metallischem Eisen in Salpetersäure; ein *neutrales* durch Sättigen der Säure mit Eisenoxydhydrat; ein *basisches*, welches man dadurch erhält, dass man eines der beiden vorigen Salze unvollständig mit Kali fällt, oder das neutrale stark mit Wasser verdünnt oder erhitzt, und ein *überbasisches*, durch Erhitzen von viel Eisen mit wenig concentr. Salpetersäure. Die chemische Constitution dieser verschiedenen Salze ist aber noch ganz unbekannt.

Schönbein theilt über das Verhalten der Salpetersäure zum Eisenoxyde mehre hier in Betracht zu ziehende interessante Beobachtungen mit.

Verhalten der Auflösung in Wasser.

Wenn man eine concentr. Auflösung von saurem salpeters. Eisenoxyd mit 4 — 5 Raumth. Wasser verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, so wird die anfänglich hellgelbe Flüssigkeit bleibend tief blutroth, ohne dass eine Ausscheidung statt findet. Aus dieser dunkelrothen Auflösung wird nun durch Salpetersäure eine ockergelbe Substanz gefällt, die sich aber nach und nach in der Flüssigkeit wieder auflöst, filtrirt man dieselbe aber schnell ab, so bleibt die gelbe Substanz auf dem Filter und die Flüssigkeit läuft farblos ab. Diese gelbe

Ockergelbes Salz.

Substanz ist gewiss ein Salz von bestimmter Zusammensetzung; es löst sich in Wasser mit blutrother Farbe, wird aber durch Salpetersäure wieder daraus gefällt. Wird das oben erwähnte farb-

lose Filtrat bis zur Syrupsdicke abgedampft, und der Ruhe überlassen, so krystallisiren daraus hellgelbe Würfel, die aber so hygroskopisch sind, dass sie an der Luft bald zu einer honiggelben Flüssigkeit zerfliessen, die durch Zusatz von Wasser aber farblos wird. Eine etwas concentr. Auflösung der Krystalle färbt sich durch Erwärmen dunkelgelb, wird aber nach Erkalten wieder farblos. Wenn die Lösung aber bis zum Sieden erhitzt wird, so wird sie dauernd roth und Salpetersäure fällt daraus in der Kälte wieder etwas ockergelbe Substanz.

Würflichtes Salz.

Bekannt ist, dass man der dunkelrothen salpetersauren Eisenlösung ihre Farbe durch Zusatz von Salpetersäure fast völlig entziehen kann, vollkommen wasserhell wird sie durch Zusatz von etwas Wasser, dampft man sie nun zur Honigdicke ab, so schiesst daraus das kubische Eisennitrat an, so dass also die durch Salpetersäure entfärbte saure salpeters. Eisenlösung nichts anders ist als eine Auflösung des farblosen kubischen Eisensalzes.

Die verschiedene Färbung dieser Eisensalzlösung bei verschiedenen Temperaturen, scheint zu beweisen, dass Salpetersäure und Eisenoxyd bei verschiedenen Wärmegraden verschiedene Verbindungen eingehen, und dass das kubische Eisennitrat in Wasser aufgelöst nur innerhalb einer bestimmten Temperaturgränze in seiner Integrität bestehen kann. Schon bei 10° beginnt die Zersetzung, und je mehr die Temp. gesteigert wird, um so mehr wächst der Basisgehalt des Salzes, oder um so mehr Salpetersäure tritt in einen mehr oder weniger chemisch ungebundenen Zustand. Bei eintretender Abkühlung reconstituirt das kubische Salz sich wieder. (*Poggend. Annal. XXXIX.* 141.)

Kohlensaures Eisen. Darstellung.

Nach **Wittstein** wird die höhere Oxydation dieses Präparates sehr vermieden, wenn man nicht bloss heiss präcipitirt, sondern nach der Präcipitation etwa eine Viertelstunde lang kochen lässt, wodurch der Niederschlag sehr zusammengeht, ohne an Kohlensäure zu verlieren, und sich besser auswaschen lässt. Bei der bekannten zweckmässigen Methode das *Ferum carbonic.* in Blasen zu trocknen, beobachtete **Wittstein**, als er den Inhalt einer Blase kurze Zeit nach dem Trocknen ausschüttete, dass dieser sich erhitzte, nachdem er kaum eine Minute mit der Luft in Berührung war, einen Dampf ausstiess und zu einem braunen Pulver zerfiel, während er vorher grünlichgrau aussah. Die Blasen wurden

Beobachtung bei Trocknen in Blasen.

daher direcct in ein Glas entleert, und so wenigstens das Präparat ohne merkliche Veränderung ins Standgefäss gebracht. Es dürfte am passendsten seyn, das *Ferum carbonicum* in den Blasen zu lassen, und eine nach der andern, wie es der Gebrauch erfordert, zu entleeren. (*Buchn. Repert. LXI.* 210.)

Weinsteinsaures Eisen. Eisenweine.

Um den Eisenweinen einen gleichförmigen Gehalt an Eisen zu ertheilen, schlägt Herberger vor, das weinsaure Eisenoxydkali dazu anzuwenden. Dieses Salz wird bekanntlich durch Digestion von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat sowohl als auch von metallischem Eisen mit Weinstein und Wasser erhalten; die schwarzgrün-bräunliche Masse wird so oft in Wasser gelöst und filtrirt, bis diese Operation ohne allen Rückstand verrichtet werden kann. 100 des ausgetrockneten sehr hygroskopischen Salzes enthalten nach Dulk 12,990 Eisenoxyd. Auf 1 Pfund weissen Rheinwein könnte man eine halbe Unze dieses Salzes nehmen. (*Buchn. Repert. LVII.* 218.)

Glauber's Eisenbaum.

R. Böttger giebt über die Darstellung von Glauber's *Eisenbaum*, der nicht sowohl eine Metallvegetation als ein kieselsaures Eisenoxydul zu seyn scheint, folgende Vorschrift. Man glühe 1 feingepulverten Quarz mit 3 kohlens. Natron bis zum Schmelzen, giesse die Masse aus und behandle sie mit kochendem Wasser. In die Auflösung dieser Kieselfeuchtigkeit lege man ein erbsengrosses Stück bis zur Trockne abgerauchtes Eisenchlorür, d. h. ein so weit zersetztes Eisenchlorür, das bereits auf einigen Stellen seiner Oberfläche röthliche Punkte erkennen lässt, so wird man in ganz kurzer Zeit vom Boden des Gefässes aus, und zwar unmittelbar von der Oberfläche des Eisenchlorürs gerade in die Höhe, weisse dünne band- und fadenförmige Säulen aufschiessen sehen. Die ganze Vegetation ist nach einigen Stunden vollendet, schüttet man, sobald sie den Culminationspunkt erreicht hat, die Flüssigkeit behutsam ab, so lässt sie sich gut aufbewahren. Anfangs hat sie eine weisse Farbe, später wird sie grünlich und bräunlich.

Blei.

Gehalt an fremden Metallen.

Eine grosse Reihe von Untersuchungen über Werk- und Frischbleie hat Jordan in Clausthal angestellt; es ergiebt sich daraus, dass

alle Antimon, Silber und Kupfer enthalten, nebst Spuren von Eisen, die Werke auch von Schwefel. In den Werkbleien von Clausthal, Altenau und Lauterthal steigt der Kupfergehalt zu 1, der Antimongehalt zu 2,5 — 3,8 und der Silbergehalt bis auf 0,19 Prozent. (*Erdmann's Journ. IX.* 84.)

Schwefelblei.

Selbstentzündlichkeit desselben.

Schwefelblei, wenn es, behuf Trocknens, einer Temp. von ungefähr 50° C. ausgesetzt wird, entzündet sich nach Anthon, wenn es dem trocknen Zustande sich nähert, und brennt glimmend fort, wobei es zu schwefels. Bleioxyd wird.

Selbstentzündlichkeit von Schwefeleisen.

Aehnlich verhält sich das Schwefeleisen. Das Schwefelblei war durch Fällen einer Auflösung von salpeters. Bleioxyd mit Schwefelnatrium, und das Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Schwefelkalium mit Eisenoxyd und nachheriges Auswaschen dargestellt. (*Buchner's Repert. LIX.* 250.)

Essigsaures Bleioxyd, neues basisches.

In den Bleizuckerfabriken bildet sich öfters eine basische Verbindung von Essigsäure mit Bleioxyd, die Payen als ein neues essigs. Bleisalz erkannt hat. Sie besteht aus 3 At. neutralen essigs. Blei und 1 At. drittelessigs. Blei, krystallisirt in 6s. oft warzenförmig gruppirten Blättchen, und ist in Wasser und Alkohol viel löslicher als die beiden andern essigs. Bleisalze. Wasserfreier Alkohol, der diese aus ihren Auflösungen fällt, schlägt das Doppelsalz nicht nieder. Das Doppelsalz wird durch Aufnahme von Bleioxyd zu drittelessigs. Blei, durch Kohlensäure zu neutrales, indem diese das Atom drittelessigs. Blei zersetzt.

Man kann dieses Doppelsalz darstellen, wenn man eine Auflösung, welche 1 At. drittelessigs. Blei enthält, rasch einkocht, und dann mit einer Lösung von 3 At. neutr. essigs. Blei versetzt, und die Auflösung, wenn sie nur noch $\frac{1}{5}$ des anfänglichen Volums der drittelessigs. Bleiauflösung einnimmt, 3 — 4 Tage lang in einem verschlossenen Gefäss stehen lässt.

Durch die Existenz dieses Doppelsalzes erklärt es sich, wie mehre Chemiker behaupten konnten, dass das bas. essigs. Blei auflöslicher als das neutrale sey, und andere wieder das Gegentheil; man hatte nämlich unter dieser Benennung das drittelessigs. Salz und das Doppelsalz mit einander verwechselt. Man begreift nun auch, warum das neutrale

essigsaure Blei, indem es einen Theil seiner Säure an der Luft verliert, efflorescirt, alkalische Reactionen annimmt, Kohlensäure aufnimmt und sich allmälig in das essigs. Doppelsalz, und endlich in kohlens. Blei verwandelt.

In Bezug auf Bleizuckerfabrikation.

In Bleizuckerfabriken hilft das essigs. Doppelsalz, welches sich durch die freiwillige Entbindung von Essigsäure bildet, auch dazu, die Mutterlaugen unkrystallisirbar zu machen, und es könnte also dadurch ein grosser Verlust entstehen, wenn man in ihnen nicht stets einen Säureüberschuss unterhielte. (*Dingl. polytechn. Journ. LXVI.* 318.)

Eine neue Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser hat v. Bonsdorff entdeckt. Sie entsteht im Allgemeinen, wenn man Bleioxyd längere Zeit mit Wasser stehen lässt, wobei das Bleioxyd aufschwillt und zu einem in der Flüssigkeit leicht sich aufschlämmenden Stoff zerfällt. v. B. erhielt ihn in Form einer Vegetation, bestehend aus Krystallschuppen, als er eine reine Bleischeibe, aufgehängt in einer Glocke, worin die Luft beständig auf dem Maximo von Feuchtigkeit erhalten wurde, sich suboxydiren liess. Nachdem dieses geschehen, schabte er eine Strecke der Scheibe rein, und bedeckte sie mit einer 6 Zoll hohen Lage lufthaltigen dest. Wasser, darauf schoss von dieser eine Vegetation an, welche aus dem Hydrocarbonat bestand. Als dieses zerrieben und auf der suboxydirten Fläche ausgebreitet wurde, schoss von jedem Punkt derselben, durch eine electrochemische Wechselwirkung zwischen dem Hydrocarbonat und dem Suboxyd, eine neue Vegetation an. Dieses Salz ist zusammengesetzt aus:

			Versuch
Bleioxyd	2 At.	86,94	86,51
Wasser	1 —	3,78	3,55
Kohlensäure	1 —	9,28	9,93
		100.	100.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $PbO\ H_2O + PbO\ CO_2$. Diese Verbindung besitzt nicht die Eigenschaft des Deckens. (*Berzelius's Jahresb. Nr.* 16. 146; *Poggend. Annal. LX.* 207.)

Nickel.

Darstellung des reinen Oxydes.

Zur Darstellung des reinen Nickeloxydes giebt Anthon folgende Methode an. Eine Auflösung von käuflichem Nickel oder Ko-

baltspeise in Salpetersäure wird mit 4 — 5 Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet, wodurch Arsen, Wismuth und Kupfer abgeschieden werden; zum bessern Absetzen des Niederschlages erhitzt man die Aufl. vor dem Filtriren bis zum Sieden. Sie enthält nun meist noch Eisen- und Kobaltoxyd, und wird mit Aetzkali so weit übersättiget, dass noch ein geringer Antheil Nickeloxydhydrat niederfällt, worauf man die Flüssigkeit eine halbe Stunde kochen lässt, wodurch aus der Auflösung alles Eisenoxyd niedergeschlagen wird, indem sich aus dem durch das Kali erzeugten Niederschlag eine dem vorhandenen Eisenoxyd entsprechende Menge Nickeloxyd auflöst. Letztere Arbeit muss mit Aufmerksamkeit vorgenommen werden, weil bei zu wenig Kali die Auflösung eisenhaltig bleibt, bei zu viel Nickeloxyd verloren wird; der Niederschlag muss braun seyn, und einzelne Flocken von grünem Nickeloxyd beigemischt enthalten. Nach Filtration setzt man der Auflösung nur noch so lange reine Kalilauge zu, bis sie nach Umrühren nur noch wenig grün erscheint. Jetzt kocht man die Flüssigkeit mit dem darin zertheilten Niederschlage eine halbe Stunde, wodurch alles Kobaltoxyd in die Auflösung übergeht und eine ihm entsprechende Menge Nickeloxydhydrat niederschlägt, das nun gewaschen und getrocknet wird.

Diese Methode beruhet auf der Beobachtung, dass Eisenoxydhydrat von dem Nickeloxydhydrat gefällt wird, während Kobaltoxydhydrat wieder das Nickeloxydhydrat aus seinen Auflösungen niederschlägt. (*Buchn. Repert. LIX.* 44.)

Auch kann man zu der möglichst neutralen Auflösung des Nickel- und Kobaltoxydes so lange allmälig hydrothions. Kobaltoxyd bringen und zum Sieden erhitzen, bis alles in der Auflösung vorhandene Nickeloxyd als hydrothionsaure Verbindung niedergefallen und das Kobaltoxyd in die Auflösung übergegangen ist. (*Buchn. Repert. LIX.* 249.)

Kobalt.

Trennung von Eisenoxyd und Arseniksäuren.

Scherer hat folgende Scheidungsmethode des *Kobaltoxydes* von *Eisenoxyd* und *Arseniksäuren* angegeben. Die Oxyde müssen in Schwefel oder Salzsäure oder in einer Mischung von beiden gelöst seyn, und Salpetersäure muss man vermeiden. Der Auflösung muss so lange Kali zugesetzt

werden, dass sie nur noch schwach sauer reagirt, durch welche theilweise Sättigung das Eisenoxyd als basisch schwefels. oder bas. salzs. niedergeschlagen wird. Die Auflösung enthält dann nur noch einen kleinen Theil Eisenoxyd, während keine Spur von Kobaltoxyd mit gefällt wurde. Um nun die letzte Quantität des Eisens wegzuschaffen, wird die Lösung mit Wasser verdünnt und aufgekocht, heiss filtrit, das basische Eisensalz auf einem Filter gesammelt, mit Ammoniak zersetzt und dann die Menge des Eisenoxydes bestimmt. Aus der vom bas. Eisensalz abfiltrirten noch sauren Flüssigkeit wird dann das Kobaltoxyd durch kaust. Kali gefällt. Salpetersäure muss man bei dieser Methode vermeiden, weil das bas. salpeters. Eisenoxyd in siedendem Wasser etwas löslich ist. Uebrigens gesteht der Verf. zu, dass die Methode keine mathematische Genauigkeit haben könne.

Zur Trennung der Arseniksäure und der Arsenichtsäure ist sie hauptsächlich anwendbar, wenn es gilt, reines Kobaltoxyd zu erhalten, ohne die Quantitäten zu bestimmen. Die Trennung geschieht zugleich bei der oben beschriebenen Neutralisation, indem mit dem bas. Eisensalz zugleich arseniks. und arsenichts. Eisenoxyd gefällt wird. Da die Auflösung eines Kobalterzes meist mehr von jenen Säuren enthält, als erfoderlich ist, um mit dem Eisen eine Verbindung zu bilden, was man erkennt, wenn bei dem ersten Kalizusatz kein dunkelbrauner, sondern ein lichter Niederschlag entsteht, so setzt man so lange salzs. Eisenoxyd zur Auflösung, bis das erstere statt findet.

Auf dieselbe hier angegebene Weise kann auch Nickeloxyd und Manganoxyd von Eisen und Arseniksäuren geschieden werden.

Quantitative Bestimmung des Kobaltoxydes.

Die quantitative Bestimmung des Kobaltoxydes wird durch die Reduction mittelst Wasserstoffgas erschwert. Schneller kommt man nach Scheerer zum Ziel, wenn man das Kobaltoxyd mit einer geringeren Menge sauren phosphors. Natron zusammenschmilzt, in dem untern abgeschnittenen Theile eines vor der Lampe geblasenen Probierglases, das man in einen Platintiegel setzt, dessen Boden mit Sand bedeckt ist. Der Versuch ist beendet, wenn die Sauerstoffgasentwicklung aufhört und das Salz ruhig fliesst. Man erhitzt erst das Salz und trägt dann das Kobaltoxyd ($\frac{1}{5}$ des Salzes betragend) hinein. Man bestimmt nun das Gewicht der beiden zusammengeschmolzenen Körper, und erhält nach Abzug des phosphors. Natrons das Gewicht des Kobaltoxydes. (*Poggend. Annal. XLI; Erdmann's Journ. XII.* 354.)

Kupfer.

Kupfersalz.

Schwefelsaures Kupferoxyd u. organische Substanzen.

Die Niederschläge, welche schwefels. Kupferoxyd mit mehren organischen Substanzen hervorbringt, wie mit Eiweiss, Blutroth und Milch, sind bereits untersucht worden, man fand darin 1,6 bis 1,9 Kupferoxyd; die Säure des angewandten Kupfersalzes aber nicht. Eine ausgedehnte Reihe von Versuchen hat C. G. Mitscherlich über diesen Gegenstand unternommen.

Eiweiss.

Setzt man so viel *Eiweiss* zu einer Auflösung von schwefels. Kupferoxyd, dass letztes im reichlichen Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man einen hellblaugrünen Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrün wird. Die Analyse dieses Niederschlages ergab darin 5,8 - 6,7 $\frac{0}{0}$ wasserfreies *neutrales* schwefels. Kupferoxyd. Setzt man dagegen der Kupfersalzlösung Eiweiss im Ueberschuss hinzu, so enthält der Niederschlag 3,73 $\frac{0}{0}$ *basisch* schwefels. Kupferoxyd.

Die Flüssigkeit, aus welcher der basische Niederschlag gefällt worden ist, enthält gegen das darin befindliche Kupferoxyd einen Ueberschuss an Schwefelsäure, obwohl sie nach der Filtration neutral reagirt.

Die Verbindungen mit dem neutralen und bas. schwefels. Kupferoxyde zeigen ein gleiches Verhalten. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie unlöslich. In Schwefels., Chlorwasserstoffs., Salpeters., Essigs. und Oxals. werden sie aufgelöst; von Ammoniak mit blauer, später braun werdender Farbe, von kaust. Kali mit schön violetter, und von Blutlaugensalz mit braunrother Farbe; auch Jodkalium löst sie vollkommen auf; in phosphors. Natron bleibt eine geringe Menge eines hellgrünen Körpers zurück.

Die Niederschläge haben andere Eigenschaften, wenn sie getrocknet sind. Sie sind dann dunkelgrün, brüchig, auf dem Bruch glänzend und durchsichtig. Mit Essigsäure entsteht unter Hinterlassung einer durchsichtigen gelatinösen Masse eine grüne Auflösung, worin kaust. Ammoniak einen hellblau-grünen Niederschlag giebt, der im Ammoniaküberschuss mit blauer Farbe sich auflöst. Kaust. Kali giebt der essigs. Auflösung erst einen violetten Niederschlag, durch Ueberschuss eine violette Auflösung; Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag; Jodkalium einen gelben Niederschlag; Schwefelwasserstoff eine braune Färbung ohne Niederschlag. Hydrothionammoniak giebt erst einen gelb-

braunen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen mit brauner Farbe sich auflöst.

Die hellgrüne Flüssigkeit, aus welcher die basische Verbindung gefällt worden ist, wird durch Schwefels., Chlorwasserstoffs. und Oxals. farblos, und grössere Mengen der beiden Säuren erzeugen darin weisse Niederschläge; kaustisches Ammoniak eine blaue, später braune Färbung und kaustisches Kali eine violette Färbung, Blutlaugensalz eine braunrothe Färbung; Jodkalium kaum eine Farbenänderung; Hydrothionammoniak dunkelgelbe Färbung und später braunen Niederschlag.

Die organischen Substanzen bilden hier also eigenthümliche Verbindungen mit dem Kupfersalze, die sich gegen Reagentien ganz verschieden verhalten von den bisher bekannten Kupfersalzen. Es entstehen dadurch Niederschläge, die eine organische Substanz enthalten, und nicht aus einem einfachen Kupfersalze oder einem Doppelsalze allein bestehen; nicht minder sehen wir lösliche Verbindungen durch Reagentien sich erzeugen, die in Auflösungen anderer Kupfersalze unlösliche Niederschläge bewirken.

Es frägt sich nun, welche Eigenschaft hat die organische Substanz, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd verbindet, und in Wasser lösliche und unlösliche Verbindungen bildet? Dieses kann natürlich nur durch eine Isolirung jener Substanz ermittelt werden. Eine solche gelang aber bis jetzt nicht.

Man könnte die organische Substanz mit dem Ammoniak zusammenstellen, in so fern sie sich gegen Säuren als Base verhält und zugleich, wie jenes, mit Metallsalzen Verbindungen eingeht, so dass diese Niederschläge dem *Cupr. sulphuric. ammon.*, dem *Mercur. praecipit. alb.* und dem *Argent. nitric. ammon.* analog zusammengesetzt wären. So lange die Substanz aber nicht isolirt ist, kann man mit Sicherheit hier nichts feststellen.

Wichtig für die fernere Untersuchung dieser Verbindungen ist, dass Eiweissstoff, Speichelstoff u. s. w. nie ganz *rein* vorkommen, sondern immer *mit Salzen* verbunden; und diese Salze in einem ganz ähnlichen Verhältnisse der Menge, wie das schwefelsaure Kupferoxyd mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss. Wahrscheinlich wird es hiernach, dass die *thierischen Flüssigkeiten und festen Theile aus solchen Verbindungen bestehen.* Wir kennen demnach die eigentliche thierische Substanz noch gar nicht, sondern nur ihre Verbindungen, welche wir Eiweissstoff, Käsestoff, Speichelstoff, Blutroth u. s. w. nennen.

Was die Bildung der Niederschläge betrifft, so kann man annehmen, dass, wenn schwefels. Kupferoxyd mit Eiweiss im Ueberschuss zusammenkömmt, sich erstes als neutrales Salz mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss verbindet und als unlöslicher Körper ausgeschieden wird, während die Salze des Eiweisses in Auflösung bleiben. Diese Zersetzung erfolgte, weil das schwefels. Kupferoxyd eine grössere Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweisses hat, als die Salze. — Ist bei der Zersetzung das Eiweiss im Ueberschuss, so entzieht das Natronsalz desselben dem schwefels. Kupferoxyde einen Theil Säure und bildet schwefels. Natron, und das entstandene bas. schwefels. Kupferoxyd verbindet sich mit den organischen Bestandtheilen des Eiweisses; die Schwefelsäure wird hier dem Kupfersalze wahrscheinlich nicht ganz entzogen, weil das bas. schwefels. Kupferoxyd eine grosse Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweisses hat. — Endlich in der Auflösung ist die Kupferverbindung wahrscheinlich durch eine frei gewordene Säure des Eiweisssalzes aufgelöst.

Physiologische Betrachtung.

Das Vorstehende ist für die physiologische Wirkung des schwefels. Kupferoxydes von Wichtigkeit. Wir sehen, dass eine kleine Menge dieses Salzes mit viel Eiweiss eine auflösliche Verbindung giebt, dass das schwefels Kupferoxyd aber in grösserer Menge, allmälig durch Eiweiss zersetzt, in Wasser fast unlöslich und daher unwirksam wird, dass aber freie Säuren und Alkalien die in Wasser unlöslichen Verbindungen auflösen und wirksam machen können. Im Magen, so wie an allen Stellen mit freien Säuren, kann die Verbindung mit Eiweiss daher allgemeine Wirkungen erzeugen. Ueberall ferner, wo alkalische Absonderungen stattfinden, können diese Verbindungen in lösliche umgeändert und daher wirksam werden. Ferner ist es wichtig, dass das Kupfer in diesen Verbindungen nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann, und dass für die Auffindung des Kupfers im Blute u. s. w. die Zerstörung der organischen Substanz zuvor nothwendig ist.

Käsestoff.

Der Niederschlag, welcher durch schwefels. Kupferoxyd in *Milch* hervorgebracht wird, beim Ueberschuss der letztern, ist hellblaugrün, getrocknet hellgrün, spröde, undurchsichtig, nicht glänzend auf dem Bruch und ganz dem entsprechenden mit Eiweiss analog enthält er bas. schwefels. Kupferoxyd und zwar 4,7 %. Säuren lösen diesen Niederschlag nicht völlig, sondern trennen ihn in einen weissen Rückstand, der aber nicht

blos Käsestoff ist, wie Christison angiebt, auch Kupferoxyd enthält, und in eine klare Auflösung. Kaustisches Kali bewirkt eine violette Auflösung mit Hinterlassung weisslichter Flocken, Ammoniak blaue Färbung ohne Auflösung, Jodkalium einen grünlichen unlöslichen und Blutlaugensalz einen rothbraunen Rückstand.

Die Milch, welche von dem Niederschlage abfiltrirt wird, ist grün, reagirt neutral, enthält viel Schwefelsäure, wenig Kupferoxyd und organische Substanzen. Die Auflösung wird durch kaust. Kali gelblich gefällt, die Flüssigkeit violett gefärbt, durch Ammoniak wird die Flüssigkeit blau und ein weisser Niederschlag scheidet sich ab. Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun, Blutlaugensalz giebt einen rothbraunen, salpeters. Baryt einen weissen Niederschlag, Jodkalium keine Veränderung.

Die Milch bildet also mit dem schwefels. Kupferoxyde eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche Verbindung; die letzte wird durch Säuren zersetzt, zum Theil aber auch wieder aufgelöst, so dass sie nicht als unwirksam zu betrachten ist, wenn sie auch weniger geeignet ist, allgemeine Wirkungen zu erzeugen, als die mit Eiweiss. Es ergiebt sich ferner, dass das Kupfer in diesen Substanzen nicht mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln nachgewiesen werden kann, sondern zuvor die Zerstörung der organischen Substanzen erfordert.

Blutroth.

In der rothen Auflösung des *Blutroths* bringt das schwefels. Kupferoxyd einen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder verschwindet; ein Ueberschuss des Metallsalzes giebt einen in Wasser unlöslichen braungrünlichen Niederschlag, welcher sich in Säuren auflöst, zugleich entsteht eine grüne Auflösung. Der Niederschlag enthält Schwefelsäure, Kupferoxyd, Eisenoxyd und organische Bestandtheile, das Eisenoxyd aus dem Blutroth. Die wahre Zusammensetzung dieser Verbindung ist schwierig zu ermitteln. Aus allen Versuchen, die angestellt wurden, ergiebt sich, dass Blutroth und schwefels. Kupferoxyd verschiedene Niederschläge bilden, dass beim Ueberschuss von schwefels. Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung entsteht, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnisse eines neutralen Salzes enthält, und dass sich beim Ueberschuss des Blutroths in der abfiltrirten Flüssigkeit eine grosse Menge Schwefelsäure findet; ferner, dass diese Verbindung durch mehre Säuren und Alkalien aufgelöst wird, und dass das Kupfer in diesem Niederschlage, so

wie in der Auflösung, nicht mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln, sondern erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden kann.

Speichelstoff.

Die Auflösung des *Speichelstoffs* giebt mit schwefels. Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, die abfiltrirte Flüssigkeit ist neutral und von grüner Farbe. Es entstehen also zwei Verbindungen, eine lösliche und eine unlösliche. Da die unlösliche Verbindung in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure sich auflöst, so kann das schwefels. Kupfer überall, wo Speichelstoff und Säuren sich vorfinden, allgemeine Wirkungen hervorbringen. Zur Auffindung des Kupfers muss man auch in der Verbindung mit Speichelstoff, wie bei den vorigen, die organischen Bestandtheile erst zerstören, da die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer sich hier ganz anders verhalten, wie gegen einfache Kupfersalze.

Osmazom.

Die wässrige Auflösung des *Osmazoms* bildet mit schwefels. Kupferoxyd eine hellgrüne Flüssigkeit ohne Niederschlag, welche durch kaust. Kali violett wird, wobei sich bräunliche Flocken ausscheiden, durch Ammoniak heller, unter Absonderung weisslichter Flocken. Mit Hydrothionammoniak entsteht eine braunrothe klare Auflösung, die allmälig grün wird, Schwefelwasserstoff giebt eine gelblichte Auflösung und einen braunrothen Niederschlag, Blutlaugensalz einen rothbraunen, Jodkalium färbt die Auflösung dunkelgrün und phosphors. Natron blassgrün.

Das Verhalten der Verbindung des Osmazoms mit schwefels. Kupferoxyde gegen die gebräuchlichen Reagentien weicht sowohl von den Kupfersalzen, als von den Verbindungen mit Eiweissstoff u. s. w. ab. Das Kupfer kann in dieser Mischung auch nur nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden.

Verdauungsflüssigkeit.

Die *Verdauungsflüssigkeit* giebt mit dem Kupferoxyde ebenfalls lösliche Verbindungen; auch in diesen kann das Kupfer nicht durch die gebräuchlichen Reagentien erkannt werden, indem es nur in Verbindung mit organischen Substanzen gefällt wird, und nur nach Zerstörung derselben mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Leim.

Der *Leim* aus Hausenblase, Tischlerleim u. s. w. giebt mit dem schwefels. Kupferoxyde eine lösliche grüne Verbindung, die durch kaust. Kali violett, durch Ammoniak blau, durch Hydrothion braun und allmälig grün gefärbt wird ohne Fällung, und durch Blut-

laugensalz rothbraun, durch Jodkalium braungelb gefällt und durch phosphors. Natron nicht gefällt wird.

Setzt man der Auflösung des Chondrins (nach Müller) sehr wenig schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst, durch mehr Kupfersalz aber bleibend wird, der sich in Salzsäure, aber nicht in Essigsäure löst; sonst verhalten sich die Reagentien dagegen wie bei dem Hausenblasenleim.

Faserstoff.

Im geronnenen Zustande scheint der *Faserstoff* sich nicht mit dem schwefels. Kupferoxyde zu verbinden; wird dagegen der Faserstoff in kaust. Kali aufgelöst und der Auflösung schwefels. Kupferoxyd hinzugesetzt, so scheidet sich zuerst Kupferoxydhydrat aus und bald erfolgt eine dunkelviolette Auflösung ohne Niederschlag. Auf diese Weise geht also das Kupfersalz eine Verbindung mit dem Faserstoff ein, auf ganz ähnliche Weise wie Eiweiss und kaust. Kali das Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe auflösen.

Schleim.

Der *Schleim* (es wurde mit dest. Wasser ausgewaschener Nasenschleim angewandt) giebt mit dem Kupfersalz eine lösliche und eine unlösliche Verbindung, letzte löst sich in Essigsäure nicht auf, und giebt auch mit Salzsäure keine vollkommne Auflösung. Im Magen und Darmkanal bleibt also das schwefels. Kupferoxyd zum Theil in einer ungelösten Verbindung und kann als solche nicht resorbirt werden. (*Poggend. Annal. XL.* 106.)

Quecksilber.

Auflöslichkeit des Quecksilbergases in Wasser.

Nach ältern ärztlichen Erfahrungen sollte bekanntlich das mit Quecksilber einige Zeit gekochte Wasser (*Aq. mercurialis simplex s. ad. vermes*) wurmtreibende Eigenschaften besitzen. Da man aber bisher in diesem Wasser kein Quecksilber entdecken konnte, so gerieth dessen med. Anwendung in Vergessenheit. Wiggers hat über diesen Gegenstand neue Versuche angestellt. In dem mit Quecksilber gekochten Wasser zeigen Reagentien, wie Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür, kein Quecksilber an. Da aber bekanntlich das Quecksilber nicht vermag, Wasser zu zersetzen, um hierauf im oxydirten Zustande aufgelöst zu werden, und folglich die Reagentien auch keine Reaction bewirken können, so kam Wiggers auf die Vermuthung,

dass das Quecksilber als Metall, und zwar im gasförmigen Zustande von dem Wasser aufgenommen seyn könnte. Er liess daher 8 Unzen mit Quecksilber gekochten Wassers mit etwas Salpetersäure vermischen, bis auf etwa 8 Tropfen verdunsten, und in diesen brachten Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür unzweifelhafte Reactionen auf Quecksilber hervor. Die Annahme, dass das Quecksilber im gasförmigen Zustande in dem Wasser aufgelöst sey, dürfte nicht unstatthaft seyn, wenn man bedenkt, dass das Quecksilber, wie jeder andere flüssige Körper seine, obgleich geringe Tension hat, und also bei jeder Temp. Gasform annehmen kann, so dass es dann wie jedes andere Gas vom Wasser aufgenommen wird. Diesem nach kann auch nur wenig Quecksilber im Wasser enthalten seyn, wie auch der Versuch ergiebt.

Aqua mercurialis.

Vielleicht wird man nach dieser Erfahrung auf die *Aqua mercurialis* wieder aufmerksam.

Der bei Mercurialsalivation entleerte Speichel enthält Quecksilber.

L. Gmelin in Heidelberg hat in *Poggend. Annalen XLI.* 438. Versuche bekannt gemacht, wonach es ihm gelang, in Speichel, der bei durch die Einreibungskur mit Quecksilber entstandenem Speichelfluss erhalten war, Spuren von Quecksilber nachzuweisen.

Quecksilberoxyd.

Löslichkeit in Wasser.

Es wird gewöhnlich das Quecksilberoxyd für in Wasser unlöslich gehalten, nach Versuchen von Thomson, Guibourt und Donavan ist es aber etwas löslich. Anthon hat diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass das Quecksilberoxyd, es sey auf nassem oder trocknem Wege dargestellt, immer in kaltem Wasser wenig, in siedendem aber mehr löslich ist. Eine solche heiss bereitete Auflösung des Quecksilberoxydes in Wasser dürfte ein gutes Mittel abgeben zur Vertilgung des Ungeziefers. (*Buchn. Repert. LVIII.* 305.)

Quecksilbersalz.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

Um das bas. salpeters. Quecksilberoxydul stets gleichmässig darzustellen, verfährt man nach Mialhe und Robiquet auf folgende Weise. Zwei Pfund Quecksilber und ebenso-

viel Salpetersäure werden in einem weiten Kolben mit glattem Boden auf ein dickes Metallblech gesetzt, welches eine zu grosse Temperatur-Erhöhung verhindern soll. Nach 24 Stunden findet man den Inhalt in grosse Krystalle verwandelt, mit wenig Mutterlauge bedeckt. Um letztere, die immer etwas Deutonitrat enthält, zu entfernen, bringt man die Krystalle in einen Glastrichter und spült sie mit einem dünnen Strahl verdünnter Salpetersäure nach. Bekommt man keine schönen Krystalle, so löst man die Masse in der möglichst kleinen Menge Wasser, das mit etwas Salpetersäure angesäuert wurde, giesst die Auflösung in eine weite Schale und lässt sie in einer Trockenkammer verdunsten; nach einigen Tagen ist der Boden der Schale mit schönen Krystallen bedeckt. (*Journ. de Pharmacie. XXII.*)

Borsäure u. Quecksilbersalze.

Gossmann hat in *Buchner's Repert. LXI.* 310. eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Borsäure und bors. Alkalien zu den Quecksilberoxyden und Quecksilbersalzen bekannt gemacht, aus welchen er schliesst, dass die Borsäure weder durch einfache noch durch doppelte Wahlverwandtschaft mit dem Quecksilberoxyde und -Oxydule sich verbinden könne, und dass die borsauren Alkalien gegen Quecksilbersalze sich verhalten wie reine Alkalien, die nicht in hinreichender Menge angewendet worden sind. Es wird gewiss von Nutzen seyn, wenn Gossmann die Niederschläge, welche durch borsaure Alkalien in andern Metallsalzauflösungen entstehen, einer weitern Untersuchung unterwerfen wird.

Fabrikation von Knallquecksilber.

In den französischen Fabriken wird das Knallquecksilber auf folgende Weise dargestellt. In einem Ballon von weissem Glase werden $1\frac{1}{2}$ Pfund Quecksilber in 18 Pfund Salpetersäure von 36° bei gelinder Wärme aufgelöst und allmälig 8-10 Liter Alkohol zugesetzt. Man überlässt dann die Masse sich selbst, bis alle Entwicklung von salpetrigen und Aether-Dämpfen aufgehört hat, lässt erkalten, und giebt die Masse in Schalen, wo sich das Knallquecksilber absetzt, worauf man die Flüssigkeit abgiesst, das Salz auf linnene Filter in gläserne Trichter bringt und abtropfen lässt.

In der Fabrik von Sellier und Bellot in Prag nimmt man 1 Pfund Quecksilber, 12 Pfund Salpetersäure und 8 Liter Alkohol. Das feuchte Knallpulver (welches 1 Pfund 20-28 Loth beträgt) wird nun mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Salpeter vermengt. In Prag mengt man 350 Knallpulver mit

450 eines Gemenges aus 117 Salpeter und 25 Schwefel. Das Mengen geschieht mittelst hölzerner Reiber oder Walzen auf einer Tafel. Das Gemenge wird dann gekörnt, aber zuvor, da es noch feucht ist, mit dem von der trocknen Masse abfallendem Staube etwas trockner gemacht, was in steingutnen Schalen zu geschehen pflegt. Die gekörnte Masse wird auf Papier in dünnen hölzernen Schachteldeckeln auf die Gestelle der Trockenstube gebracht. Nach dem Trocknen siebt man den Staub von den Körnern ab und bewahrt letztere in ledernen Flaschen auf, oder vertheilt sie behufs der weitern Verwendung zu Zündhütchen in kleine Flaschen von Pappe. Dem in die Zündhütchen zu füllendem Pulver wird zuweilen Gummischleim zugesetzt, damit es in den Hütchen festsitze. (*Polyt. Centralbl.* 1837. 296.)

Quecksilberchlorüre.

Doppeltchlorquecksilber u. Jod.

Die blaue Farbe des Jodstärkmehls wird durch Sublimat weggenommen, ohne dass dabei ein Niederschlag entsteht. Bei Versuchen über dieses Verhalten fand Lassaigne (*Annales de Chem. et de Phys. LXIII.* 106.), dass das Jod unter gewissen Bedingungen mit dem Sublimat eine farblose, lösliche und krystallisirbare Verbindung eingehen kann. Diese neue Verbindung entsteht nicht unter Einfluss der Wärme; wenn man z. B. Jod und Sublimat in einem Sublimirgefässe erhitzt, trennen sich beide Körper, ohne eine Verbindung einzugehen. Man erhält die Verbindung nur, wenn man in eine wässrige oder geistige Auflösung von Jod nach und nach Sublimatlösung tröpfelt, bis eine farblose Auflösung entstanden ist. In dieser Auflösung kann man das Jod weder durch Chlor noch durch Schweflichtsäure und Stärkmehl erkennen. Hieraus erklärt sich die obige Entfärbung des blauen Jodstärkmehls, das Sublimat verbindet sich nämlich mit dem Jod und das Stärkmehl wird frei. Das Quecksilberchloridjodür erhält man durch Abdampfen und Erkalten der Auflösung. Im reinen Zustande ist es farblos, geruchlos, von styptischem Geschmack, wird durch Licht nicht verändert, unter Einfluss der Wärme verdampft es und ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem. Auch in Alkohol und Aether löst es sich auf. Zersetzt man die Verbindung durch Aetzkali, so kann man in dem Filtrate das Jod durch Stärkmehl und Chlorwasser darthun.

Zusammensetzung:

Doppeltchlorquecksilber	20 At.	97,88
Jod	1 —	2,12
		100.

Wenn man in eine concentrirte Sublimatlösung Doppeltjodquecksilber bringt, so erhält man eine Verbindung, die mit obiger isomorph zu seyn scheint; sie ist löslich, farblos, krystallisirbar, wird durch Wasser nicht zersetzt, und ist Doppelt-Chlor-Jod-Quecksilber. (*Bichlorojodure de Mercure.*) Zusammensetzung:

Doppeltchlorquecksilber	40 At.	96,070
Doppeltjodquecksilber	1 —	3,930
		100.

Quecksilbersalz und Phosphorwasserstoffgas.

Analogie zwischen Phosphorwasserstoff u. Schwefelwasserstoff im Verhalten gegen Quecksilbersalze.

Das Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas haben in ihrem Verhalten gegen Metallauflösungen wenig Analogie mit einander. Eine merkwürdige Aehnlichkeit aber findet in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt. Rose hat hierüber Versuche angestellt. (*Poggend. Annal. XL.* 75.) Die Quecksilberoxydsalze, so wie die entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit den Haloiden verhalten sich gegen Schwefelwasserstoffgas ganz anders als andere Metallsalze, indem das entstandene Schwefelquecksilber, wenn ein Ueberschuss des Quecksilbersalzes vorhanden ist, mit diesem zu unlöslichen Verbindungen sich vereinigt, in welchen das Quecksilbersalz andere Eigenschaften besitzt, als im isolirten Zustande. Die Niederschläge, welche Phosphorwasserstoffgas in den genannten Quecksilbersalzen hervorbringt, haben eine analoge Zusammensetzung, es sind Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem Quecksilbersalze; aber es zeigt sich darin eine Verschiedenheit vom Schwefelwasserstoffgase, dass ein Uebermaass des angewandten Phosphorwasserstoffgases die gebildete Verbindung nicht in reines Phosphorquecksilber umzuwandeln vermag, während ein Uebermaass des Schwefelwasserstoffgases alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in Schwefelquecksilber umändert. Die verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases verhalten sich gegen Quecksilberauflösungen ganz gleich. Rose wandte das durch Erhitzung der wasserhaltigen Phosphorichtsäure gewonnene Phosphorwasser-

stoffgas an, so wie das durch Kochen von Kalilösung und Phosphor erhaltene Gas. Dieses wurde erst durch eine Vorlage, darauf durch eine wenigstens vier Fuss lange, mit Chlorcalcium angefüllte Röhre, und dann erst durch die Quecksilberauflösung geleitet.

Quecksilberchlorid.

Wird Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid geleitet, so entsteht ein gelber Niederschlag. Vermeidet man dabei den Luftzutritt, so enthält die Flüssigkeit keine Spuren von Phosphor- oder Phosphorichtsäure, die allerdings darin enthalten sind, wenn man in einem offenen Becherglase das Gas durch die Salzauflösung leitet. Der Niederschlag hat während der ganzen Operation dieselbe Zusammensetzung; man muss ihn schnell abfiltriren, mit kaltem Wasser eiligst auswaschen, zwischen Papier pressen und über Schwefelsäure in der Leere trocknen, weil er sonst sich leicht zersetzt. Durch Luft und Feuchtigkeit wird diese Verbindung verändert. Mit kochendem Wasser hingestellt, zerfällt sie zu metallischem Quecksilber, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorichtsäure; durch Salpetersäure verwandelt sie sich unter Entwicklung von Salpetrichtsäure in Quecksilberchlorür, die davon getrennte Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und etwas Quecksilberchlorid; durch Erhitzen mit Kali wird metallisches Quecksilber abgeschieden, und die Auflösung enthält Chlorkalium und phosphorichtsaures Kali. Durch Erhitzen in einer Retorte entweicht Chlorwasserstoffsäure, und metallisches Quecksilber und etwas Phosphorsäure bleibt zurück. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $P_2\ Hg_3 + 3\,Hg\ Cl_6 + 3\,H_2\ O$.

Phosphorquecksilber	43,40
Quecksilberchlorid	53,10
Wasser	3,50
	100.

Oder:

Phosphor	4,06
Chlor	13,76
Quecksilber	78,68
Wasser	3,50
	100.

Wenn man das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoffgases mit dem des Ammoniaks gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid vergleicht, so kann man eine gewisse Analogie nicht verkennen. Nach den neuen Untersuchungen von Robert Kane besteht der Niederschlag, der durch Ammoniak in der Quecksil-

Weisser Präcipitat.

berchloridlösung entsteht, aus unzersetztem Quecksilberchlorid, verbunden mit Quecksilberamid, das durch Ausscheiden von Chlorwasserstoff aus dem Chlor des Quecksilberchlorides und einem Drittel des Wasserstoffs aus dem Ammoniak entstanden ist. Nun haben die Schwefelmetalle und Phosphormetalle, die durch Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas in Metalloxyd- oder Metallchloridauflösung hervorgebracht werden, durch ihre Entstehung in sofern Aehnlichkeit mit den Amiden, als diese bei allen durch Ausscheidung von Wasser oder Chlorwasserstoff bedingt wird. Es findet nur darin ein Unterschied statt, dass bei der Entstehung der Schwefel- und Phosphormetalle aller Wasserstoff aus dem Schwefel und Phosphorwasserstoff ausgeschieden wird, während bei der Entstehung des Amids nur ein Drittel vom Wasserstoff des Ammoniaks dazu verwandt wird.

Quecksilberbromid.

In *Quecksilberbromidauflösung* bringt Phosphorwasserstoff ebenfalls einen gelben Niederschlag hervor; durch langes Stehen unter Wasser wird er schwarz und zu metallischem Quecksilber. Er ist dem vorigen analog zusammengesetzt.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Wenn man in eine Auflösung von *schwefelsaurem Quecksilberoxyde*, mit soviel Schwefelsäure vermischt, dass durch Verdünnung mit Wasser kein Niederschlag entsteht, Phosphorwasserstoffgas leitet, so erhält man erst einen gelben Niederschlag, der aber nach kurzer Zeit weiss wird, und später bringt das Gas nur einen weissen Niederschlag hervor. Durch Trocknen über Schwefelsäure in der Leere wird die Verbindung wieder gelb, an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weiss. Beim Erhitzen in einer Retorte entwickelt sie schweflichts. Gas, metallisches Quecksilber und hinterlässt Phosphorsäure. Zusammensetzung:

$$(2P + 3Hg) + (6Hg + 4\ddot{S}) + 4Aq.$$

Phosphorquecksilber	31,56
Zweidrittel schwefels. Quecksilberoxyd	65,41
Wasser	3,03
	100.

Oder:

Phosphor	2,64
Quecksilber	76,77
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,04
Schwefelsäure	13,52
Wasser	3,03
	100.

Es scheint bemerkenswerth, dass diese basische Verbindung aus einer sauren Auflösung gefällt wurde.

Salpeters. Quecksilberoxyd.

In der Auflösung des salpeters. Quecksilberoxydes, die mit etwas Salpetersäure versetzt war, brachte Phosphorwasserstoffgas erst einen gelblichen, später einen weissen Niederschlag hervor. Nach Auswaschen mit kaltem Wasser unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, wird er gelb. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an und wird wieder weiss. Dieser Körper gehört zu den heftig detonnirenden Verbindungen. Es explodirt durch Erhitzen, wie durch Stoss, ein Stück von der Grösse einer kleinen Erbse, in einem offenen Gefässe mässig erhitzt, detonnirt mit einem Knall wie der eines Pistolenschusses. Auch durch trocknes Chlorgas explodirt er schon in der Kälte; mit Wasser gemengt, kann man aber ohne die mindeste Gefahr einen Strom Chlorgas durch das Gemenge leiten, wodurch die Verbindung vollständig zersetzt und in dem Wasser aufgelöst wird. Zusammensetzung: $(2P + 3Hg) + (6Hg + 3N_2O_5)$.

Phosphorquecksilber	29,06
halbsalpeters. Quecksilberoxyd	70,94
	100.

Oder:

Phosphor	2,72
Quecksilber	79,03
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,16
Salpetersäure	14,09
	100.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

In der Auflösung des salpeters. Quecksilberoxyduls bringt Phosphorwasserstoff sogleich einen tief schwarzen Niederschlag hervor, der sich, wie so viele Quecksilberoxydul enthaltende Niederschläge, äusserst leicht in Oxyd und Metall zersetzt. Beim Erhitzen verprasselt dieser Körper mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion. Unstreitig besteht er aus Phosphorquecksilber, salpeters. Quecksilberoxydul und Wasser, doch liess sich noch nicht bestimmen, in welchem Verhältniss die Salpetersäure mit dem Quecksilberoxydule verbunden sey.

Cyanverbindungen.

Cyanquecksilber mit Schwe-

Das Cyanquecksilber bildet mit den Schwefelcyanmetallen Doppelsalze, die Böckmann aus Darmstadt einer Untersuchung

felcyanmetal- unterzogen hat. (*Annal. der Pharmac. XXII.* len. 155.) Diese sind in kochendem Wasser leichtlöslich und krystallisiren beim Erkalten aus der Flüssigkeit heraus.

Das *Cyanquecksilber - Schwefelcyankalium* stellt man dar, indem man zu einer Auflösung von Cyanquecksilber Schwefelcyankalium mischt, aus der erhitzten Flüssigkeit krystallisirt es beim Erkalten in langen weissen glänzenden Nadeln. Zusammensetzung:

		Versuch
2 At. Quecksilber . .	57,359	57,435
2 — Schwefel . .	9,116	9,077
1 — Kalium . .	11,100	10,979
3 — Cyan . . .	22,425	22,509
	100.	100.

Das *Cyanquecksilber - Schwefelcyanmagnium* wird auf dieselbe Weise dargestellt. Das *Schwefelcyanmagnium* bereitet man sich dazu auf folgende Weise. Eine Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser wird mit basisch essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag von Schwefelcyanblei in Wasser verbreitet und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, worin man kohlens. Magnesia auflöst und so das Schwefelcyanmagnium erhält, womit man das Doppelsalz bereitet. Die Zusammensetzung des Cyanquecksilber-Schwefelcyanmagniums ist:

Darstellung von Schwefelcyanmagnium und Schwefelcyanwasserstoffsäure.

		Versuch
2 At. Quecksilber . .	62,019	61,665
2 — Schwefel . .	9,856	10,096
1 — Magnium . . .	3,879	3,964
3 — Cyan	24,246	24,275
	100.	100.

Cyanquecksilber - Schwefelcyanbaryum wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung von Cyanquecksilber Schwefelcyanbaryum (durch Auflösen von kohlens. Baryt in Schwefelcyanwasserstoffsäure) setzt. Aus der Flüssigkeit krystallisirt das Salz beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Zusammensetzung:

		Versuch
2 At. Quecksilber . .	52,963	51,797
2 — Schwefel . .	8,417	8,448
1 — Baryum . .	17,925	18,000
3 — Cyan . . .	20,695	21,755
	100.	100.

Cyanquecksilber - Schwefelcyankalium wird analog dem vorigen Salze dargestellt; krystallis. in weissen glänzenden Blättchen. Zusammensetzung:

		Versuch
2 At. Quecksilber . .	60,569	59,931
2 — Schwefel . .	9,625	9,134
1 — Calcium . .	6,125	5,819
3 — Cyan . . .	23,681	25,116
	100.	100.

Silber.

Silberoxyd.

Verbindung in festen Verhältnissen.

Eine Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd in festen Verhältnissen ist von Wöhler entdeckt worden. Sie entsteht, wenn eine Auflösung von einem Blei- und Silbersalz mit kaustischem Kali gefällt wird. Es bildet sich ein *gelber* Niederschlag, dem man durch Digestion mit kaust. Kali das mitgefällte Bleioxyd entziehen kann. Der gelbe Körper besteht aus:

Silberoxyd	1 At. . .	34,23
Bleioxyd	2 — . .	65,77
		100.

In einer Lösung von einem Silber- und Manganoxydulsalz bewirken kaust. Alkalien einen *schwarzen* Niederschlag, welcher ein inniges Gemenge von metallischem Silber- und Mangansuperoxyd zu seyn scheint. Von Säuren wird er ohne Gasentwicklung, also ohne Säurezersetzung aufgelöst, weil sich das Silber auf Kosten des Sauerstoffs des Superoxyds oxydirt. (*Poggend. Annal. XLI.* 344.)

Silbersalze.

Salpeters. Silberoxyd. Schwärzung durch Licht.

Artus beobachtete, dass *krystallisirtes* salpeters. Silberoxyd, welches drei Monat lang in einem weissen Glase der Einwirkung des Lichts ausgesetzt war, sich nicht geschwärzt hatte, während das geschmolzene sehr bald geschwärzt wurde. Diese auffallende Verschiedenheit beider Salze erklärt Artus daraus, dass das krystallisirte Salz 5 $\frac{0}{0}$ Wasser enthalte, während das geschmolzene wasserleer ist, und dieses Wasser die reducirende

Wirkung des Lichtes verhindern möchte. (*Erdmann's Journ. XII.* 250.)

Chroms. Silberoxyd.

Eine Untersuchung des *chroms. Silberoxydes* hat Warington mitgetheilt. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. etcr. 3 Ser. XI.* 489.) Wenn man zu einer Auflösung von doppelt chroms. Kali, am besten 1 Atom (150 Gran), Schwefelsäure, ohngefähr 3 – 4 At. (150 bis 200 Gran) mischt, und dann ein völlig reines Stück Silber eintaucht, so findet unmittelbar eine chemische Wirkung statt, das Metall bedeckt sich mit einem scharlachrothen krystallinischen Pulver, welches doppelt chroms. Silber ist. Die überstehende Flüssigkeit wird dabei dunkler, braun und zuletzt dunkelgrün. Durch Verdunsten giebt diese Flüssigkeit erst ein oder zwei Salze, die nachher beschrieben werden sollen, und zuletzt schöne octaedrische Krystalle des Doppelsulfats von Chromoxyd und Kali oder Chromalaun. Das Silber wird hier auf Kosten eines Theils der Chromsäure oxydirt, und das entstandene Silberoxyd verbindet sich mit der unzersetzten Chromsäure, während das gebildete Chromoxyd mit Schwefelsäure und Kali sich vereinigt.

Das doppeltchroms. Silberoxyd krystallisirt in rhomboidalen Tafeln, oft mit entgegengesetzten abgestumpften Ecken, reagirt sauer, giebt mit Wasser eine dunkle bräunlichgelbe Auflösung, woraus durch freiwilliges Verdampfen sehr dunkelbraune Krystalle sich absetzen, die aber ein carmoisinrothes Pulver geben. Das Salz entsteht auch, wenn ein Silbersalz durch doppeltchroms. Kali gefällt wird. Man findet zwar in einigen Werken den krystallinischen Niederschlag dieses Salzes angeführt, doch ist noch nicht durch Analyse erwiesen, ob er von dem braunrothen Niederschlage, wie das chroms. Silber gewöhnlich vorkömmt, verschieden sey. Nach der Analyse zeigte sich der Niederschlag zusammengesetzt aus:

			Versuch
Silberoxyd	1 At.	52,725	52,95
Chromsäure	2 –	47,275	46,80
		100.	99,75.

Wenn das Salz mit Wasser gekocht wird, so wird es zum Theil aufgelöst, während ein anderer Theil in Chromsäure und ein dunkelgrünes chroms. Silberoxyd zerfällt, welches aber bei durchfallendem Lichte roth erscheint Dieses Salz besteht aus 1 Atom Silberoxyd und 1 At. Chromsäure, eben so wie der Niederschlag, den man erhält durch Fällen eines Silbersalzes mit dem gelben chroms. Kali.

Das chromsaure Silber ist löslich in Ammoniak; die blassgelbe Auflösung bedeckt sich an der Luft mit einer dunkelgrünen metallisch glänzenden Kruste, von der Zusammensetzung der vorigen Salze, worauf gelbe Krystalle von chromsaurem Silber und Ammoniak sich bilden, welches Doppelsalz bekanntlich schon von Mitscherlich untersucht ist, und zuletzt sondert sich chroms. oder doppeltchroms. Ammoniak ab.

Iridium.

Methode zur Auflösung des Iridiums.

Eine Methode zur Auflösung des Iridiums, die an Kürze und leichter Ausführbarkeit der von Wöhler gleichkommt, und den Vortheil hat, das Iridium als einfaches in Wasser leichtlösliches Chlorid zu liefern, hat Fellenberg in Bern angegeben. Sie gründet sich auf die Eigenschaften des Chlors, mittelst Wärme die meisten Schwefelmetalle in Chlormetalle zu verwandeln.

Das aus den Platinerzen erhaltene Iridium wird zum feinsten Pulver zerrieben, mit 3 Gew. Th. Schwefelblumen und 6 Gew. Th. trocknen kohlens. Natron in einem verschlossenen Porcellantiegel so lange rothglühend erhalten, bis keine Schwefeldämpfe mehr wahrgenommen werden, worauf die braunschwarze Masse zerrieben und mit heissem Wasser so lange ausgekocht wird, bis dieses nicht mehr auf Bleisalz reagirt.

Das so erhaltene Schwefeliridium wird gepülvert, und in einer Kugelröhre unter Erwärmen in einem Strome von trocknem Chlorgas zersetzt. Es destilliren Schwefel und Chlorschwefel über, während die Masse rothgelb wird. Wenn kein Chlorschwefel mehr erscheint, verstärkt man die Hitze und leitet so lange Chlorgas über die Masse, bis keine Veränderung mehr erfolgt. Nach dem Erkalten bildet das Chloriridium eine orangefarbene Masse, die sich in Wasser mit dunkelorangerother Farbe auflöst.

Ist Osmium im Iridium, so wird das Chlor feucht angewandt. Sobald der Chlorschwefel abdestillirt ist, zeigen sich weisse dicke Nebel, die in einer kalten Röhre zu einer schön weissen krystallinischen Masse von Osmiumsäure sublimiren, während alles Iridium in der Kugel bleibt. Würde man trocknes Chlor anwenden, so sublimirt sich Osmiumchlorid, das sich schwer condensiren lässt. (*Poggend. Annal. XLI.* 210.)

Schmelzbarkeit.

Children hat bekanntlich geschmolzene Kügelchen von Iridium erhalten, indem er seine riesenhafte voltasche Säule durch kleine Stückchen dieses Metalls entlud. Doch hat man noch keine hinlänglich grosse Stücke erhalten, um die Eigenschaften desselben in diesem Zustande untersuchen zu können. Denn als Berzelius versuchte, die Schmelzung vor einem Knallluftgebläse auf einer Unterlage von feuerfestem Thon zu bewerkstelligen, senkte sich das Metall unverändert in den schmelzenden Thon. Diesen Uebelstand kann man nach R. Bunsen aber beseitigen, wenn man den Versuch auf einer gut ausgebrannten Löthrohrkohle vornimmt. Mit der Hülfe des kolossalen Knallgasgebläses, welches Herr Döbler bei seinem Cary'schen Mikroskop anwendet, liessen sich auf diese Weise Iridiumstücke vom Gewicht eines Grammen in vollkommnen Fluss bringen, und unter einer Lichtentwicklung die dem Glanze von mehren hundert Kerzen gleichkommt. Man muss das Metall so nahe als möglich an die Oeffnung der ausströmenden Gase bringen. Es scheint dann eine bedeutende Menge Gas zu absorbiren, welches beim Erstarren entweicht, und ganz ähnlich wie beim Silber die Erscheinung des Spratzens bewirkt. Es besitzt das geschmolzene Iridium eine weisse Farbe zwischen der des Silbers und Zinns, ausgezeichneten Metallglanz, und auf den feinkörnigen Bruch Anlage zur krystallinischen Bildung. Es ist sehr spröde, härter als Eisen, lässt sich feilen und ist sehr politurfähig. Spec. Gew. 15,93. Doch ist dieses wohl etwas grösser, da das geschmolzene kleine Höhlungen zeigt, die von absorbirtem Gase herrühren.

Iridiumkupfer.

Eine Legirung aus 1 Iridium und 2 Kupfer besitzt nach Bunsen eine blassrothe Farbe, lässt sich sägen, schlagen, bohren, feilen, schmilzt verhältnissmässig leicht, und scheint sich an der Luft nicht zu verändern.

Darstellung des Iridiums im Grossen.

Ueber die Darstellung des Iridiums im Grossen aus den Rückständen der Platinausscheidung in St. Petersburg hat Fricke, Geheimer Bergrath in Berlin, sein Verfahren mitgetheilt. (*Poggend. Annal. XV.* 209; *Polytechn. Centralbl.* 1837. 405.)

Durch Sobolewskoy ist das Verfahren bekannt gemacht worden, welches man in Petersburg zu Ausscheidung des Platins aus dem Platinerze befolgt. Wir verweisen darüber auf *Schubš techn. Chem. Bd.* 2. In dem in Königswasser unlöslichen Rückstande ist hauptsächlich Osmium

und Iridium (von letzterm nicht über 11 pC.) nebst etwas Chrom enthalten. Das Iridium ist theils durch seine Fähigkeit, einen entzündlichen Mohr, wie Platin, zu liefern, theils durch einige Legirungen, namentlich aber durch seine intensiv schwarzfärbende Kraft in Verbindung mit Schmelzgläsern, technisch nicht unwichtig geworden. Völlig reines Platin (durch Zink gefällt) und Osmium geben nur dann mit Schmelzgläsern ein völlig farbloses Glas, wenn sie nicht die kleinste Spur Iridium enthalten, was ziemlich schwer zu bewerkstelligen ist; bei der kleinsten Spur Iridium geben sie grau gefärbte Schmelzgläser auf Porcellan.

Der Verf. theilt nun in Folgendem ein Verfahren zur Darstellung des Iridiums im Grossen aus jenen Platinrückständen mit, wobei zugleich Chromoxyd und ein Theil des Osmiums erhalten wird.

Man stösst die Rückstände in einem eisernen Mörser möglichst fein und siebt sie. Dabei bleiben von 3 Pfund etwa $1\frac{1}{4}$ Loth schwarze, metallische, ausserordentlich harte Körner von Osmiumiridium zurück, welche man zurücklegt. Das gesiebte Pulver wird auf einem Reibsteine von weissem Quarz mit eben solchem Läufer und dest. W. fein gerieben und getrocknet. Es beträgt von 3 Pfund 2 Pfd. $30\frac{3}{4}$ Loth. Man mengt es mit einem gleichen Gewichte chemisch reinen Salpeters, vertheilt das Gemenge in 7 cylindrische, 5″ hohe, oben 3″ weite Porcellan-Schmelztiegel, welche dadurch etwas über die Hälfte gefüllt werden, setzt jeden dieser Tiegel in einen hessischen Schmelztiegel, deckt diesen zu, und feuert mit Holzkohlen im Schmelzofen langsam an. Man setzt das Schmelzfeuer vorsichtig fort, bis am Ausguss des Tiegels keine Flamme mehr sichtbar, also die Sauerstoffentwickelung beendigt ist, worauf man langsam abkühlen lässt. — Sind alle Tiegel der Reihe nach abgeschmolzen, so bringt man jeden in einen Porcellannapf mit 3 Quart koch. dest. Wasser. Nach dem Aufweichen kratzt man den Inhalt des Tiegels mit einem Spatel heraus, und spült mit heissem dest. W. nach, bis sich nichts Schwarzes mehr ablöst. Die in den Näpfen enthaltene Flüssigkeit mit dem schwarzen Bodensatz füllt man in zwei grosse Cylindergläser, deren jedes 14 Q. des W. fasst, wobei man den Bodensatz möglichst gleich in beide vertheilt und mit dest. W. nachspült. Man rührt nun mit einem Glasstabe um, und lässt mehre Tage ruhig stehen. Zuweilen entfernt man mit einer Federfahne den sich an die Wände anlegenden schwarzen Staub von diesen. — Nun giesst man die klare, stark nach Osmium riechende Flüssigkeit in grosse Cylindergläser ab, welche man mit Papier verbindet und mit *A* bezeichnet.

Den schwarzen Bodensatz der beiden Cylindergläser giesst man nun zusammen, giesst neues dest. W. zu, rührt mit einem Glasstabe um, und lässt wieder absetzen, was diesmal etwas länger dauert. Die klare Flüss. giesst man dann ab und bezeichnet sie mit *B*, den Bodensatz trocknet man aber in einem Porcellannapfe, reibt ihn fein und schmilzt ihn mit dem gleichen Gewichte Salpeter in mehren Tiegeln wie oben; zum Aufweichen des Tiegelinhalts nimmt man ausser dest. W. auch die Flüss. *B*, behandelt die erhaltene Flüss. wie oben, wodurch man wieder eine Flüss. *A* gewinnt, welche zu der frühern gethan wird, und beim zweiten Klären eine Flüss. *B*, welche man beim nächsten Auflösen der geschmolzenen Rückstände verwendet. Mit dem schwarzen Rückstande verfährt man noch einmal auf gleiche Weise mit Schmelzen, Aufweichen und Aussüssen.

Der nun bleibende, dreimal geschmolzene und ausgesüsste schwarze Rückstand wird in einem geräumigen Porcellannapf getrocknet, mit einer porcellanenen Keule fein gerieben, mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure (2 Th. reine starke Salzs. und 1 Th. reine starke Salpeters.) übergossen und vorsichtig erhitzt. Man lässt unter Umrühren fast zur Hälfte eindunsten, vermeidet aber zu starkes Kochen, damit die vorhandene Kieselerde nicht eine Coagulation erzeuge. Löst sich nichts mehr auf, so lässt man abkühlen, bringt die Lösung sammt Bodensatz in ein grosses Cylinderglas, giesst mindestens 12 Q. dest. W. zu, rührt tüchtig um und lässt absetzen. Nach 24 St. giesst man die dunkelbraune Lösung klar ab und bezeichnet sie mit *C*, süsst den schwarzen Bodensatz mit lauem dest. W. aus, bis sich dieses nur noch schwach färbt, und vereinigt die Waschwässer mit *C*.

Der schwarze Rückstand wird getrocknet, zerrieben, mit Salpeter wie oben geschmolzen; der Tiegelinhalt, welcher jetzt nicht mehr zu schmelzen pflegt, mit W. aufgeweicht und ausgesüsst; dadurch erhält man eine Flüss. *D* und einen Rückstand, welchen man abermals mit Salpeter schmilzt u. s. w., um eine zweite Flüssigkeit *D* und wieder einen Rückstand zu erhalten, der, zum dritten Mal auf gleiche Art behandelt, eine dritte Flüss. *D* und einen Rückstand gibt, welchen man trocknet, zerreibt, mit Salpetersalzs. behandelt u. s. w.; dadurch erhält man wieder eine saure Flüss. *C* und einen Rückstand.

Mit dem dreimaligen Schmelzen mit Salpeter und Behandeln mit Salpeterssalzsäure fährt man nun so lange fort, bis der

Rückstand zu unbedeutend wird, um noch geschmolzen zu werden. Man hebt ihn auf und gibt ihn bei einer neuen Arbeit zu. — Zuweilen sind nach der Behandlung mit Salpetersäure beim Aussüssen der Rückstände gallertartige Klümpchen (Kieselerde) bemerkbar. Dann trocknet man die Rückstände nicht, sondern giesst nur das überflüssige W. ab, kocht in einem eisernen Gefässe mit Aetzkalilauge tüchtig auf, süsst nach dem Erkalten mit vielem dest. W. aus und trocknet dann erst.

Die drei Flüssigkeiten, *A*, *C* u. *D* sind nun weiter zu bearbeiten.

A klärt sich beim Stehen gewöhnlich vollständig: man giesst vom Bodensatze ab, süsst letztern aus, trocknet ihn und setzt ihn beim Schmelzen mit Salpeter wieder zu. Die klare Flüssigkeit sammt Waschwässern concentrirt man etwas in einer Porcellanabdampfschale, lässt erkalten, setzt Salpetersäure bis zu schwach saurer Reaction hinzu, sondert den entstandenen Niederschlag (der sich in zu viel Salpetersäure wieder lösen würde) durch Klären und Filtriren ab, süsst ihn mit dest. W. aus, trocknet und bezeichnet ihn mit *E*. Die klare goldgelbe Flüssigkeit gibt man mit den Waschwässern in eine grosse gläserne Retorte mit geräumiger Vorlage, in welche letztere man ⅛ soviel Kalkmilch (mit dest. W. aus gebranntem weissem Marmor bereitet) vorschlägt, als der Retorteninhalt beträgt. Man erhitzt nun zu vollem Kochen, lässt die Hälfte überdestilliren und dann erkalten. Den Retorteninhalt lässt man in einem Cylinderglase klären, worauf man abgiesst und den filtrirten und ausgesüssten Bodensatz zu *E* gibt. — Die klaren gelben Flüssigkeiten enthalten chroms. Kali; man fällt sie daher mit salpeters. Quecksilberlösung. Fällt hierbei das chroms. Quecksilber nicht rein roth nieder, so hielt die Flüssigkeit noch Osmium, entweder weil sie vor der Destillation nicht gehörig neutralisirt oder bei der Dest. nicht genug erhitzt worden ist. Das chroms. Quecksilber wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch grünes Chromoxyd erhalten wird. — Der stark nach Osmium riechende Inhalt der Vorlage wird in einem Cylinderglase mit Salzsäure bis zu deutlichem Vorwalten derselben versetzt, worauf sich die Flüssigkeit klärt; man giesst sie klar ab, filtrirt den geringen Bodensatz ab, wäscht ihn aus und wirft ihn weg. In die helle, mit den Waschwässern vereinigte Flüssigkeit hängt man eine glatte, reine Zinkstange, bis sich nichts Schwarzes mehr niederschlägt und die Flüss. wieder hell geworden ist. Man giesst nun die klare Flüss.

fort, den schwarzen Bodensatz aber, Osmium, süsst man aus und trocknet ihn. — Die getrockneten feingeriebenen Niederschläge *E* übergiesst man in einem Porcellannapfe mit reiner Salzs. und digerirt sie damit im Sandbade. Es löst sich fast Alles auf. Man verdünnt nach dem Erkalten mit dest. W., filtrirt durch Löschpapier, stellt die grüne Flüss. mit *F* bezeichnet zurück, süsst den Rückstand auf dem Filter aus, kocht ihn in einem eisernen Gefässe mit Aetzkalilauge, dunstet fast zur Trockne ein, filtrirt, süsst aus, trocknet den Rückstand und setzt ihn beim Auflösen der mit Salpeter geschmolzenen und ausgesüssten Rückstände in Salpeters. zu. — Die Flüss. *F* versetzt man mit Aetzkalilösung, bis der entstandene Niederschlag grösstentheils wieder aufgelöst und die Flüss. wieder klar und grün ist; hierauf filtrirt man, erhitzt die Flüss. in einem Porcellannapfe zum Sieden, lässt eine Zeitlang kochen, wobei sich grünes Chromoxyd ausscheidet, welches man nach dem Erkalten abfiltrirt, aussüsst und trocknet. Um es ganz rein zu haben, muss man es wieder mit Salpeter schmelzen, in Wasser auflösen, mit salpeters. Quecksilber fällen und den abfiltrirten, ausgesüssten und getrockneten Niederschlag glühen.

Die rothbraunen Flüssigkeiten *C* nebst den Auswaschwässern enthalten das Iridium. Man mengt sie gleichmässig, vertheilt sie dann in mehre grosse Cylindergläser, deren jedes mindestens 12 Quart Auflösung erhält, setzt dann zu jedem Glase 4 Loth concentr. Schwefels. und hängt in jedes zwei glatte Zinkstangen. Alle 24 Stunden spült man von den Stangen in der Flüss. den daran haftenden Niederschlag ab. Sondert sich nach 2 — 3 Wochen nichts mehr ab, und ist die Flüss. klar und kaum gelblich, so giesst man ab, filtrirt das Iridium ab, trocknet es, digerirt es mehrmals mit verdünnter Salzsäure, süsst es aus, filtrirt und trocknet es. Es muss rein dunkelschwarz aussehen. Die davon getrennte Flüssigkeit verdunstet man in einem Porcellannapf zur Trockne und glüht dann schwach, aber anhaltend; nach dem Erkalten weicht man den Inhalt mit dest. Wasser los, süsst ihn mit heissem dest. Wasser aus, digerirt einige mal mit Salzsäure, süsst wieder aus, filtrirt und trocknet. Das erhaltene grauschwarze Pulver setzt man beim Schmelzen der Rückstände mit Salpeter zu.

Die alkalisch reagirende, gewöhnlich bräunliche Flüss. *D* lässt durch Sättigen mit reiner Salpetersäure schwarzes Iridium-Osmium-Oxyd fallen, welches man abfiltrirt, aus-

süsst, trocknet und beim Schmelzen mit Salpeter zusetzt. Die davon getrennte Flüss. wird ganz wie die Flüss. *A* behandelt, nur muss man fast zur Trockne destilliren. Man erhält aus ihr noch viel Osmium.

Diese Methode liefert indessen nur den kleinern Theil des Osmiums. Will man neben dem Iridium auch alles Osmium haben, so muss man das Schmelzen mit Salpeter nicht in Tiegeln, sondern in Porcellanretorten vornehmen, in deren Vorlagen Kalkmilch vorgeschlagen wird. Doch machen die vielen Destillationen in Porcellanretorten die Arbeit im Grossen beschwerlich und kostbar.

Platin.

Darstellung v. Platinmohr.

Wenn man nach Döbereiner rohes Platin mit dem Doppelten seines Gewichts reinen Zinks zusammenschmelzt, und die nach dem Erkalten gepülverte Legirung erst mit verdünnter Schwefelsäure, und wenn diese nicht mehr wirkt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und hierauf den Rückstand mit Wasser schlämmt, so erhält man 1) unaufgeschlossenes Iridosmium in schweren Körnern von silberweisser Farbe, und 2) ein schwarzgraues Pulver, das aus Platin, Pelladium, Iridium, Rhodium und Osmium besteht. Dieses zusammengesetzte Metallpulver besitzt alle Eigenschaften des sogenannten Platinmohrs. Es absorbirt und verdichtet wie dieses das Sauerstoffgas und wirkt so oxydirend, dass es nicht allein Oxalsäure und Ameisensäure in Kohlensäure, und den Alkohol erst in Acetal und Aldehyd, und dann in Essigsäure verwandelt, sondern dass es auch das in dem Metallpulver enthaltene Osmium zu Osmiumsäure oxydirt, die durch Erwärmen sublimirt, oder durch Kali aufgelöst werden kann. Im letzten Fall wird die oxydirende Kraft des Metallpulvers noch mehr erhöhet, und man erhält dann ein Präparat, welches nicht allein das Wasserstoffgas, sondern auch den Dampf des Holzgeistes und des Alkohols plötzlich entzündet, und beim Erhitzen auf Platinblech blitzend verpufft. Dies Metallpulver löst sich in Königswasser leicht auf. Salzsäure zerstört seine Eigenschaft, Sauerstoffgas zu absorbiren, so dass es ganz aufhört, in der Hitze zu verpuffen, und auf die oben genannten Substanzen katalytisch zu wirken; aber durch Behandlung mit einem in Wasser gelösten fixen Alkali wird seine vorige Kraft ganz wieder hergestellt. (*Poggend. Annal. XXXVII.* 548.)

Das Probiren platinhaltiger Gold- und Silbererze.

In neuern Zeiten sind öfters Verfälschungen von Silber und Gold mit Platin vorgekommen. Durch die Arbeiten von Vauquelin, d'Arcet und Chaudet ist es nicht schwierig mehr, diese Verfälschungen zu entdecken. Haindl giebt (im *Journ. für pract. Chem.* X. 163, *Polytechn. Centralbl.* 1837. 426) hierüber folgende Zusammenstellung.

Kennzeichen der Gegenwart des Platins in einer Probe. Platinhaltige Proben gehen erst bei viel grösserer Hitze ab; bei zu schwacher Hitze wird das Korn platt und rauh; selbst bei der gehörigen Hitze ist die Bewegung im Augenblicke des Abgehens viel langsamer, das Korn bleibt matt und trübe, die Probe blickt nicht; das Korn wird nie vollkommen rund, und zeigt eine mehr oder minder krystallinische Oberfläche, namentlich wenn das Platin nur mit Silber oder wenigstens mit mehr Silber als Gold legirt ist. — Bei Auflösung platinhaltiger Proben in Salpetersäure färbt sich die Säure, nach Verhältniss des Platingehalts, vom Hellgelben bis ins Dunkelbraune. Ist Gold zugegen, so entsteht bei einem Platingehalte unter 1 pC. keine Färbung, ist aber blos Silber da, so ist sie noch bei $\frac{1}{1000}$ deutlich. Das Platin wird nämlich in Verbindung mit Silber von der Salpetersäure aufgelöst, und zwar vollkommen, wenn es mit Gold oder in einer nicht über $\frac{5}{1000}$ betragenden Menge mit Silber verbunden ist, unvollkommen, wenn es ein grösseres Verhältniss zu dem Silber hat. Folgende Versuche des Verfassers beweisen dies: Man legirte 100 Th. Silber *resp.* mit 50 und 10 Th. Platin; im ersten Falle blieben 37, im zweiten 1,5 Th. Platin in der Salpetersäure ungelöst; von einer Legirung von 950 Silber mit 50 Platin liess Salpetersäure 2 Platin in feinzertheiltem Zustande zurück; eine Legirung von 996 Silber mit 4 Platin wurde vollkommen mit nelkenbrauner Farbe aufgelöst. Versetzte man eine Legirung von 100 Silber mit 33 Gold *resp.* mit 50 und 10 Th. Platin, so wurden in beiden Fällen durch Behandlung mit Salpetersäure die 33 Th. Gold ohne Vermehrung wieder erhalten, also war alles Platin gelöst worden.

Scheidung des Platins vom Silber. Hierzu ist nach d'Arcet die Schwefelsäure vollkommen brauchbar, und zwar ist die Scheidung am besten, wenn 2 Th. Silber und 1 Th. Platin verbunden sind. Das Platin bleibt dann vollständig und in zusammenhängender Gestalt zurück. Ist das Silber in grösserem Verhältniss da, so wird es zwar auch vollständig gelöst, aber das Platin bleibt als sehr feines, schwer zu sammelndes Pulver zurück; ist weniger Silber da,

so löst es sich nicht vollständig auf. Man hat also eine platinhaltige Silberprobe erst vorläufig durch Feile, Hammer, Säuern, Bestimmen des spec. Gewichts, Abtreiben auf der Capelle, endlich durch eine Probe mit Schwefels. unter absichtlichem Zusatz einer grössern Silbermenge, als je erforderlich seyn könnte, zu prüfen. Hält sie hiernach mehr als 1 Th. Platin auf 2 Silber, so setzt man das fehlende Silber zu; im umgekehrten Falle reines Platin oder Gold. Man treibt ab, wägt das Korn (wobei sich auch Anwesenheit und Menge des Kupfers zeigt), walzt das Korn möglichst dünn, glüht es aus, kocht es in einem Probirkolben 10 Minuten lang mit möglichst reiner Schwefelsäure, giesst ab, gibt neue Säure auf, kocht noch 7 Minuten, süsst dann die Probe mit Wasser aus, glüht und wägt sie. Das Gewicht (nach Abzug des etwa absichtlich zugesetzten Goldes oder Platins) zeigt genau den Platingehalt an.

Probe der Legirungen, welche Gold, Platin, Silber und Kupfer enthalten. Hierzu sind drei Proben nöthig:

a) *Probe auf Kupfer.* Hält die Legirung $\frac{500}{1000}$ *) Kupfer und darüber, aber weniger als $\frac{200}{1000}$ Platin, so nimmt man zum Abtreiben 14 Th. Blei; hält sie unter $\frac{500}{1000}$ Kupfer und ebenfalls unter $\frac{200}{1000}$ Platin, so nimmt man nur 8 Blei; steigt aber der Platingehalt über $\frac{200}{1000}$, so muss man ohne alle Rücksicht auf den Kupfergehalt 30 Blei nehmen und das erhaltene Korn nochmals mit seinem doppelten Gewichte Blei abtreiben, da sich das Platin noch mehr als Gold der Oxydation des Kupfers widersetzt. Die Bleimengen sind für die grösste Hitze berechnet; man muss daher die Proben ganz im Hintergrunde der Muffel abgehen lassen; Versuche, die Proben mit mehr Blei bei geringerer Hitze, in der Mitte der Muffel, abgehen zu lassen, gaben unzuverlässige Resultate.

b) *Probe auf Silber.* Chaudet hat gefunden, dass die oben angeführten Angaben d'Arcet's für das beste Verhältniss zwischen Platin und Silber zur Scheidung mit Schwefelsäure nicht mehr Stich halten, wenn die Legirung zugleich Gold enthält; die Schwefelsäure löst dann je nach der Menge des Goldes mehr oder weniger Platin auf; der Verf. hat sich ebenfalls hiervon überzeugt. Es war also das Verhältniss zwischen Silber und Platin zu suchen, bei welchem auch bei Gegenwart von Gold wohl alles Silber, aber kein Platin von der Schwefelsäure aufgelöst wird. Beträgt das

*) Die $\frac{1}{1000}$ sind *millièmes* des franz. Probirgewichts.

Gold eben so viel oder mehr wie das Platin, so darf das Silber nicht mehr als $1\frac{1}{4}$ von der Summe des Platins und Goldes ausmachen; ist weniger Gold als Platin da, so nimmt man $1\frac{1}{2}$ Silber gegen die Summe des Platins und Goldes; beträgt aber das Gold weniger als $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Platins, so tritt das Verhältniss von 2 : 1 wie beim platinhaltigen Silber ein. Sind also diese Verhältnisse in der Legirung nicht schon vorhanden, so müssen sie durch Zusatz von Gold oder Silber hergestellt werden. Hierauf wird die Probe wie oben vorgenommen, das etwa zugesetzte Gold oder Silber aber bei der Gehaltsbestimmung berücksichtigt.

c) *Probe auf Gold und Platin.* Ist der Kupfer- und Silbergehalt bestimmt, so treibt man eine neue Probe ab, wiegt dazu so viel Gold, dass es mit dem schon darin enthaltenen zusammen $\frac{900}{1000}$ ausmacht, darauf so viel Silber, dass es mit dem schon vorhandenen $\frac{2700}{1000}$ beträgt, lässt es mit einem Gramme Blei abgehen, walzt das Korn dünn, glüht es, windet es spiralförmig zusammen, behandelt es darauf 20 Minuten lang mit Salpetersäure von 22° B., dann noch 10 Minuten lang mit Salpetersäure von 32°, süsst mit Wasser aus, glüht das Röllchen und wägt ab. Das Gewicht sollte eigentlich den Goldgehalt anzeigen; gewöhnlich bleibt bei der ersten Probe noch etwas Platin ungelöst; man muss daher das Goldröllchen wieder mit 3 Th. Silber quartiren, mit Salpetersäure behandeln und dies so oft wiederholen, bis zwei Proben im Gewichte vollkommen übereinstimmen. — Man hat nun Kupfer, Silber und Gold, der Platingehalt ergibt sich also von selbst.

Will man platinhaltige Legirungen probiren, deren Gehalt man nicht kennt, so mache man zuerst eine Probe auf Kupfer sowol, als auf Silber, Gold und Platin, indem man bei den letzten einen Silberüberschuss zusetzt. Hieraus gewinnt man die nöthigen Anhaltepunkte für die genaue Probe. Man wägt nun zwei Proben ein, treibt sie nach Erforderniss mit 8, 14 oder 30 Th. Blei bei heissem Ofen im Hintergrunde der Muffel ab (und wiederholt dies, wenn 30 Th. Blei nöthig waren, nochmals mit 2 Th. Blei.) Das eine Korn probirt man dann mit Schwefelsäure auf Silber, nachdem man nach Erforderniss Silber oder Gold zugesetzt hat; das zweite Korn aber beschickt man mit dem nöthigen Gold oder Silber, und behandelt es mit Salpetersäure.

Gold.

Vergoldung auf nassem Wege.

Eine neue Art, auf nassem Wege zu vergolden, ist in England bekannt geworden, und von Schubarth in Berlin geprüft worden. (*Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfleisses in Preussen* 1837; *Erdmann's Journ. XI.* 339.) 5 Unzen Feingold werden in 52 Unzen Königswasser in gelinder Wärme aufgelöst. Das Königswasser wird gemischt aus 21 Unzen reiner Salpetersäure von 1,45, 17 Unzen reiner Salzsäure von 1,15 und 5 Unzen destillrten Wasser. Die klare Auflösung wird dann mit 6 Gallonen dest. Wasser verdünnt, mit 20 Pfund doppeltkohlens. Kali vermischt und 2 Stunden lang in mässigem Kochen erhalten, worauf sie zum Gebrauch fertig ist. Die zu vergoldenden Waaren werden, nachdem ihre Oberfläche völlig gereinigt, an Drähten befestigt in die kochende Flüssigkeit getaucht, und darauf in reinem Wasser abgespült.

Das Verfahren zeigte sich bei der Prüfung sehr gut, aber es ist einleuchtend, dass es zuviel Kali und Königswasser erfordert, woher es kommt, dass in der Goldauflösung sich viel Salpeter und Chlorkalium befindet, wovon der Salpeter zur Auflösung des Goldes nichts beiträgt. Anders ist es mit dem Chlorkalium, welches, wie schon Pelletier gefunden, Goldoxyd durchs Kochen aufzulösen vermag, wobei sich goldsaures Kali und eine Verbindung von Goldchlorid und Chlorkalium bildet. Dass in der obigen Vergoldungsflüssigkeit Goldoxyd an Kali gebunden das Wirkende ausmache, ergab folgender Versuch. Aus Goldchlorid wurde durch Magnesia Goldoxyd niedergeschlagen, und der Niederschlag mit Aetzkalilauge gekocht, bis sich nichts mehr davon auflösen wollte. In dieser Lösung von goldsaurem Kali wurde Messing, Stahl u. s. w. sehr gut vergoldet. Im Verfolg fortgesetzter Vergoldung wird die Goldlösung immer mehr alkalisch und durch fremde Metalle verunreinigt, hilft ein geringer Zusatz von Salzsäure nicht mehr, so bleibt nichts anders übrig, als die Lösung völlig zu neutralisiren, und mit Eisenvitriol das Gold zu fällen. Man kann aber auch kürzer die alkalische Goldsolution mit Weingeist kochen, wodurch sogleich das Gold fein zertheilt sich abscheidet, und essigsaures Kali aufgelöst bleibt; zu diesem Behuf muss aber die Goldsolution hinlänglich alkalisch seyn.

Die vorstehende Vergoldungsart zeichnet sich vortheilhaft aus, weil die Auflösung *keine freie Säure* enthält, wodurch jede unerwünschte Oxydation der zu vergoldenden

Metalle vermieden wird, und sogar fein polirte Metalle mit völligem Glanz nach dem Eintauchen herausgezogen werden; dieselbe ist endlich *wohlfeiler* und *schneller* auszuführen, als die Feuervergoldung, und *der Gesundheit nicht nachtheilig*, da kein Quecksilber gebraucht wird.

Dritter Abschnitt.

Organische Stoffe und ihre Verbindungen.

I.

Organische Säuren.

Essigsäure.

Essigfabrikation.

Eine Reihe trefflicher Bemerkungen für Theorie und Praxis der Essigfabrikation verdanken wir Liebig. (S. *Annalen der Pharmacie XXI.* 113; *Polytechn. Centralbl.* 1837. 521.)

Dass der Essig aus dem Alkohol dadurch entsteht, dass er einen Theil seines Wasserstoffs durch die Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verliert, selbst aber noch mehr Sauerstoff aufnimmt, ist bekannt. Es ist jetzt nachgewiesen, dass durch den ersten Theil dieses Processes, nämlich durch die Entziehung eines Theils des Wasserstoffs, aus dem Alkohol ein eigenthümlicher, sehr flüchtiger Körper, *Aldehyd* genannt, entsteht; dieses Aldehyd hat sehr starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, und oxydirt sich, wenn es hinreichenden Sauerstoff vorfindet, augenblicklich zu Essigsäure. Es wird also nicht möglich seyn, die Gegenwart des Aldehyds bei vollkommener Essigbildung nachzuweisen. Reicht aber der Sauerstoff nicht zu, so wird einestheils weniger Essigsäure, also schwächerer Essig gebildet, anderntheils aber auch durch die Verflüchtigung des Aldehyds, bevor es oxydirt werden konnte, auch die allmälige Umwandlung sämmtlichen Alkohols vereitelt werden. Daher in schlechten Essigbildern wohl aller Alkohol verschwindet, aber ohne dass sich eine entsprechende Menge Essigsäure bildet. Es kommt also bei der Essigbildung

hauptsächlich darauf an, den Alkohol stets mit der hinreichenden Menge sauerstoffhaltiger Luft in Berührung zu bringen.

100 Pfund Alkohol nehmen bei der Essigbildung aus der Luft 69 Pfund Sauerstoff auf, und geben 169 Pfund Essigsäure, von welcher eine Unze 424 Gran kohlensaures Kali sättigt. Es ist klar, dass 100 Pfund Alkohol (= 63 Litres = 31,5 darmstädter Maass = 63 d. Maass Branntwein von 50 pC. Tralles), verdünnt mit 2230 Pfund Wasser, 2400 Pfund Essigsäure geben, von welcher die Unze 30 Gran kohlens. Kali sättigt. Bei einer zweckmässigen Einrichtung der Essigbilder und bei Vereinigung aller der Essigbildung günstigen Bedingungen erhält man aus 63 Maass Branntwein 7 Ohm = 560 Maass Essig von der angegebenen Stärke, und man verliert mithin $\frac{1}{15}$.

Wenn der zur Essigbildung verwandte Sauerstoff der atmosphärischen Luft entnommen wird, so bedarf man für jedes Pfund Alkohol 241 darmst. Maass Sauerstoff, welche in 1,15 Cubikmètres enthalten sind. Für jedes Ohm (160 Litres) Essig von obiger Stärke wird mithin der Sauerstoff von 15 Cubikmètres (= 960 c′ darmst. Maass) Luft verzehrt, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass die Luft ihres Sauerstoffs aufs vollkommenste beraubt wird.

In einem Raume von 12 Mètres Länge (1 Mètre = 4 Fuss d. M.), 8 Mètres Breite und 4 Mètres Höhe können ganz bequem 30 Essigbilder an drei Wänden untergebracht werden, welche in 17 Stunden 13 Ohm fertigen Essig (immer von obiger Stärke) liefern, zu dessen Bildung der Sauerstoff von 195 Cubikmètres Luft verwendet, verzehrt wird. Der Luftraum in diesem Lokale beträgt, das Volumen der Fässer nicht abgerechnet, 384 Cubikmètres. Jeder Essigbilder nimmt einen Raum von 800 Cubikdecimètres (1600 Pfd. Wasser) ein; zwei Drittel von diesem Raume sind Holz und $\frac{1}{3}$ Luft, welche das Innere der Fässer erfüllt; es bleiben mithin für die Luft des Essiglokals 376 Cubikmètres Luft.

Wenn mithin das Zimmer hermetisch verschlossen wäre, so würde man, auf Kosten des Sauerstoffs der darin enthaltenen Luft, 25 Ohm Essig produciren können; in $32\frac{1}{2}$ Stunden würde die Luft vollkommen ihres Sauerstoffs beraubt seyn, und die Essigbildung würde aufhören. Es geht ferner aus dieser Betrachtung hervor, dass, wenn die Essigbildung fortwährend in gutem Gange erhalten werden soll, in je $32\frac{1}{2}$ Arbeitsstunden die Luft des Locals vollständig erneuert, d. h. die entsauerstoffte Luft entfernt und ein entsprechendes Volumen frischer Luft zugeführt werden muss. Für

jedes Ohm Essig müssen, wie schon erwähnt, 960 c′ Luft zugeführt, und für 17 Arbeitsstunden berechnet müssen jede Stunde in ein Lokal der angegebenen Grösse, wo 30 Essigbilder stehen, 1248 c′ Luft zugeführt werden.

In den meisten Essigfabriken sind Fenster und Thüren verschlossen, und zwar so gut als möglich, um an Brennmaterial zu ersparen, welches nöthig ist, um die constante Temperatur zu erhalten; man lässt die Luft sich erneuern durch die Ritzen und zufälligen Oeffnungen; auf das Maass der Erneuerung wird gewöhnlich nicht die geringste Rücksicht genommen.

Daher denn die Klagen vieler Fabriken: Wir erhalten in der ersten Zeit, wo die Essigbilder in Gang gesetzt wurden, Essig von der gewünschten Stärke, aber sein Gehalt nimmt nach einiger Zeit bis zu einer beständigen Grösse ab, über welche hinaus er nicht mehr verstärkt werden kann.

Wie unerlässlich es sey, ein gewisses Verhältniss in der Anzahl der Essigbilder zu einem bestimmten Raume zu beachten, wenn die Luft dieses Raums sich nur durch zufällige Oeffnungen erneuern kann, wird folgende Erfahrung zur Genüge beweisen. In einer Essigfabrik, in welcher für die Erneuerung der Luft keine besondere Sorgfalt getragen war, erhielt man in sechs Essigbildern einen vortrefflichen Essig; der gute Erfolg veranlasste den Fabrikanten, die Anzahl derselben um zwei zu vermehren, und von diesem Augenblicke an nahm der Gehalt an Säure nicht nur in den beiden neuen, sondern in allen Essigbildern ab.

In der vollkommensten Essigfabrik darf die Luft, welche die Fässer passirt hat, sich nicht mehr mit der Luft des Essiglokals mischen, sie muss aus dem Essiglokal entfernt werden, oder, was das Nämliche ist, es darf die Luft des Lokals nicht zur Essigbildung verwandt werden, dazu muss Luft von Aussen dienen.

Man glaube nicht, dass das Hinausführen der entsauerstofften Luft mit einem grössern Verlust von Essig verknüpft ist, als bei dem gewöhnlichen Betriebe; denn da nur in dem Verhältniss Essigsäure gebildet werden kann, als Luft hinzutritt, und die hinzutretende Luft ein ihr gleiches Volumen von mit Essigdämpfen gesättigter Luft verdrängt, und diese, gleichgültig auf welche Weise, das Lokal verlassen muss, so geht unter allen Umständen eine gleiche Quantität Essig für den Fabrikanten verloren.

Ueber jedem Essigbilder müssen entweder an der Decke oder an der Seitenwand Oeffnungen angebracht werden, de-

ren Oberfläche gleich ist der Oberfläche der Luftlöcher in dem oberen Boden der Essigbilder. Für die hinzutretende Luft müssen an dem untern Theil der Wände, also unterhalb des Bodens der Fässer, Oeffnungen angebracht seyn, welche im Winter etwas kleiner seyn können als die unteren Oeffnungen und durch welche Luft in die Essigbilder eintritt. Das Hineinführen der Luft im Winter könnte durch eine Röhre von Eisen oder Blech geschehen, deren Oeffnung nach Aussen in der Nähe des Ofens angebracht werden kann.

Eine weitere Bedingung ist, dass die Oeffnungen in dem obern Boden der Essigbilder, aus welchen die Luft, die zur Oxydation gedient hat, austritt, genau in dem Verhältniss zur atmosphärischen Luft steht, welche stündlich das Fass passiren muss. In einer Stunde verzehrt jeder Essigbilder, indem er etwas über 2 Maass Essig liefert, den Sauerstoff von 25 c′ Luft. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft durch einen Cylinder von 6′ Höhe strömt, dessen innere Temperatur 36°, während die der äussern Luft 18° ist, beträgt in einer Secunde, nach Schmidt's Versuchen, 5,616″; hiernach muss der Querdurchschnitt der Oeffnung in den obern Boden der Essigbilder, vorausgesetzt, dass stündlich 25 c′ Luft hindurchströmen sollen, 2,137 □″ oder der Durchmesser 1,649″ betragen.

Allein bei dem Durchgange der Luft durch die auf einander geschichteten Holzspäne wird diese Geschwindigkeit ausnehmend verlangsamt, sie beträgt noch nicht 1¼″ in der Secunde; und bei den angenommenen 25 c′ in der Stunde ist vorausgesetzt worden, dass die ausströmende Luft ihres Sauerstoffs aufs vollkommenste beraubt sey, was nie der Fall ist; man findet im Gegentheil in demselben noch 12 — 15 pC. Sauerstoff, es geht daraus hervor, dass die obere Oeffnung wenigstens 6 — 8 □″ Durchschnitt besitzen muss.

Es ist eben so schwer, theoretisch ein genaues Maass für die Oeffnungen der Essigkammer anzugeben, durch welche die Quantität der ein- und austretenden Luft regulirt wird. Dem angegebenen Falle, wo die Oeffnungen in der Decke oder der obern Wand, durch welche der entsauerstofften Luft Ausgang verschafft wird, gleich seyn sollen den Oeffnungen in dem obern Boden der Essigbilder, liegt die Voraussetzung zum Grunde, dass die Temperatur des Fabriklokals die nämliche sey, wie die der äusseren Luft; dies findet aber nur in den heissen Sommermonaten statt, und da die Gesammtheit der ausströmenden Luft zunimmt mit der Differenz der äussern und innern Temperatur, so folgt daraus, dass diese Oeffnungen in dem nämlichen Ver-

hältnisse verändert werden müssen, als die äussere Temperatur niedriger ist. Der Luftwechsel oder Luftzug liesse sich aber durch Klappen oder Schieber sehr leicht auf einer constanten Grösse erhalten.

Eine dritte Bedingung ist, dass die Oeffnungen an dem untern Theile des Fasses, wo die atmosphärische Luft eintritt, zusammengenommen nicht kleiner sind, als die oberen, durch welche sie austritt. Diese Bedingung ist meistens erfüllt, aber in verkehrtem Sinne; gewöhnlich beträgt die Oberfläche dieser Löcher mehr als die der obern Oeffnungen, während sie der niedrigern Temperatur am Boden des Fasses wegen um etwas kleiner seyn dürfen.

Oben wurde erwähnt, dass sich in den nicht fertigen Essigen unvollkommener Apparate Aldehyd finden werde; in der That zeigte der Essig jener Fabrik, welche die Zahl ihrer Essigbilder vermehrt hatte, deutlich den Aldehydgeruch, so wie folgende, das Daseyn des Aldehyds beweisende Eigenschaften: Bei der Destillation des Essigs erhielt man eine Flüssigkeit, welche mit etwas Kali erhitzt sich dunkelbraun färbte und bei Zusatz einer Säure Aldehydharz fallen liess; mit neutralem salpetersauern Silberoxyd, bei Zusatz von etwas Ammoniak erwärmt, wurden die Wände des Gefässes mit einem spiegelblanken Ueberzuge von reinem metallischen Silber überzogen; und namentlich das erstere Mittel hält Liebig für ein sehr einfaches, sicheres und nie trügendes Mittel für den Fabrikanten, den Zustand seiner Essigbilder zu prüfen. 2 Maass (4 Pfund) Essig werden in einer Retorte bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen, man lässt etwa $\frac{1}{16}$ Maass übergehen und erhitzt eine kleine Quantität des Destillats in einer Glasröhre mit etwas kaustischer Kalilauge; färbt sich die Flüssigkeit weingelb, gelb, gelbbraun, braun, dunkelbraun, so steht der Aldehydgehalt und damit der Essigverlust in demselben Verhältniss, wie diese Färbungen, und man hat bei dieser Gewissheit des Vorhandenseyns des Aldehyds seine Aufmerksamkeit auf Vermehrung des Luftzugs in den Fässern durch Vergrösserung der obern Oeffnung oder durch Vermehrung des Luftzutritts zu dem Essiglokale zu richten. Man hält es für schwierig oder mit zu grossem Verlust verbunden, die Stärke des Essigs über einen gewissen Punkt hinaus zu steigern, allein Liebig ist überzeugt, dass man ihn zu jeder beliebigen Stärke erhalten kann, wenn man bei jedem neuen Aufguss eine kleine Quantität Branntwein zusetzt; aber hierbei ist es nöthig, dass die von Aussen den Fässern zugeführte Luft bis zur Temp. der Essigbilder erwärmt werde.

Ameisensäure.

Darstellung.

Nach Versuchen von Artus lässt sich die Ameisensäure, die unter so mannichfachen Umständen sich erzeugt, auch auf folgende Weise darstellen. 3 Atom Weinsteinsäure werden mit 1 At. feinzertheiltem Eisen innig gemengt und in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, deren anderes Ende durch eine Gasleitungsröhre mit dem Woulf'schen Apparate communicirt, worin sich etwas Wasser befindet. Der Inhalt der Röhre wird erst gelinde, zuletzt stärker erwärmt, bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigt, wobei die Ameisensäure dampfförmig auftritt und von dem Wasser in dem Woulf'schen Apparate absorbirt wird. (*Erdmann's Journ. XII.* 252.)

Lampensäure.

Daniell hat in dem *Lond. and Edinb. Phil. Mag. Decbr.* 1837. 312; *Erdmann's Journ. XII.* 321) eine Abhandlung bekannt gemacht, in welcher er zeigt, dass die Lampensäure Ameisensäure sey, mit etwas Essigsäure vermischt. (Vgl. die Versuche von Böttger in *Bd. XIII.* 2 *R. S.* 266 *dieser Zeitschrift.*)

Milchsäure.

Im Sauerkraut.

Die Säure des Sauerkrauts ist von Liebig untersucht worden. Sauerkraut wird mit Wasser ausgekocht und der Auszug mit kohlens. Zinkoxyd gesättigt; die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft, liefert Krystalle, welche durch Kohle entfärbt, blendend weiss sich erhalten lassen und milchsaures Zinkoxyd sind. Eine andere organische Säure, namentlich Essigsäure, findet sich nicht darin. (*Annalen der Pharmac. XXIII.* 113.) Das aus dem Sauerkraut erhaltene milchs. Zinkoxyd hat Thompson analysirt und es als $Z_4\ O + C_6\ H_{10}\ O_5 + 3\ Aq$ zusammengesetzt gefunden. (*A. e. a. O.* 238.) Die Säure des Sauerkrauts ist also Milchsäure.

Lampensäure.

Langsame Verbrennung des Alkohols und Holzgeistes.

Das Produkt der langsamen Verbrennung des *Alkohols* mittelst Platinfaden oder Platinschwamm ist von einigen Chemikern als besondere Säure, *Lampensäure*, von andern als *Essigsäure* angesehen, und von Liebig kürzlich als identisch mit der bei der Oxydation des Aldehyds

entstehenden *Aldehydsäure.* Martens in Brüssel schliesst aus seinen Versuchen über diesen Gegenstand, dass durch die Verbrennung von Alkoholdampf und Holzgeistdampf um einen zur Rothhitze gebrachten Platinfaden eine nur unvollkommne Verbrennung statt findet, wodurch sie Wasserstoff verlieren und neue Verbindungen geben, die denen analog sind, welche man durch Destillation von Alkohol und Holzgeist mittelst Schwefelsäure und Mangansuperoxyd erhält.

So wie der Alkohol bei seiner Säurung unter Zutritt der Luft und Einfluss von Platinschwarz sich in Essigsäure umändert, wird er durch die langsame Verbrennung in der Lampe ohne Flamme zum Theil in Essigsäure verändert, die im Entstehungszustande mit Alkoholdampf in Berührung, mit diesem Aether bildet, die Varietät des Essigäthers, die das *Aldehyd* constituirt, die unter verlängerter oxydirender Einwirkung des Platinfadens und wenn aller Alkohol durch die langsame Verbrennung in Aldehyd umgeändert ist, auch zu Essigsäure oxydirt wird.

Der *Holzgeist* verwandelt sich unter denselben Umständen auf eine analoge Weise, aber die entstehende Ameisensäure verbindet sich sogleich mit dem Dampf des Holzgeistes zu einem basischen Methylenätherformiat.

Gewöhnlicher Aether wird bei dieser langsamen Verbrennung fast gänzlich zu Essigsäure, wobei sich zugleich etwas Aldehyd bildet, welches mit der Essigsäure die sogenannte *Lampensäure* constituirt, die man nach ihrem Ursprung auch Aethersäure nennen könnte. (*Journ. de Chem. med. III.* 2 *Ser.* 337.)

Bei dieser langsamen Verbrennung des Aethers will Leroy in Brüssel noch eine besondere neue Säure erhalten haben von einer öligen Consistenz und fettartiger Natur, 1,1315 spec. Gewicht, das Lackmus stark röthend, bei 50,255° C. ins Kochen gerathend und in Wasser leichtlöslich. In wie fern diese Säure eigenthümlich und wie sie sich bildet, ist auch nicht genau bekannt geworden. Andere Beobachter haben bei der genannten Verbrennung nur eine einzige Säure erhalten.

Martens vermuthet, dass der von Leroy angewandte Aether vielleicht Weinöl enthalten habe, welches zugleich mit der Lampensäure bei der langsamen Verbrennung zurückblieb. (*a. a. O.* 341. 589.)

Boutigny hat beobachtet, dass, wenn Aether in eine Platinschale gebracht wird, die noch unter Dunkelrothgluth, etwas über den Schmelzpunkt des Bleis, ohngefähr 260° C.

erhitzt ist, derselbe beim Verflüchtigen mit blass blauer Flamme, die wegen ihrer schwachen Intensität nur an einem dunklen Orte wahrzunehmen ist, brennt, und unter Entwicklung eines stechenden reizenden Geruchs. Statt der Platinschale kann auch eine aus Porcellan, oder sonst einem Metall dienen. Das Verhalten ist unabhängig von der Natur des Gefässes. Ist die Temperatur höher, so brennt der Aether mit seiner gewöhnlichen weissen Flamme. Das Produkt bei der langsamen Verbrennung des Aethers scheint Lampensäure zu seyn.

Natur der Lampensäure.

Arthur Connell hat Versuche über die Lampensäure angestellt, nach welchen er die Ansicht Liebig's, dass die Lampensäure Aldehydsäure sey, widerstreitet. Liebig bemerkt nämlich für seine Meinung, dass die Lampensäure Quecksilber und Silbersalze *ohne Aufbrausen* reducire, dass sie bei dieser Reaction in Essigsäure umgeändert würde und ihr Atomengewicht fast das der Essigsäure sey. Connell fand nun, dass die Lampensäure das salpetersaure Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, salpeters. Silberoxyd und Silberoxyd unter *starkem Aufbrausen* und Entwicklung von Kohlensäure reducire. Sie verhielt sich also hier wie Ameisensäure, und ihr Verhalten gegen Magnesia und Bleioxyd und die Uebereinstimmung dieser Salze mit der ameisens. Magnesia und dem ameisens. Blei bewiesen dies ferner. Es wurde auch die Existenz von Essigsäure in der Lampensäure aufgefunden, aber in verhältnissmässig geringer Menge gegen die Ameisensäure. Auch ist das Salz, welches sich abscheidet beim Erkalten, wenn man Lampensäure mit Quecksilberoxyd behandelt, grösstentheils ameisensaures Quecksilber, natürlich mit essigs. Quecksilber, entsprechend der in der Lampensäure vorhandenen Essigsäure. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. XI.* 512.)

Metaweinsäure.

Die sogenannte künstliche Apfelsäure oder Zuckersäure.

In unserm vorigen Berichte *Bd. LVIII. S.* 226. *dieser Zeitschrift* haben wir bereits eine vorläufige Anzeige der Versuche von Erdmann über die künstliche Apfelsäure mitgetheilt. Eine ausführliche Arbeit darüber hat Erdmann jetzt bekannt gemacht. (*Annal. der Pharmacie. XXI. S.* 1.) Die unkrystallisirbare Säure, welche

nach Scheele durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Gummi, Stärkmehl u. s. w. entsteht, wurde von diesem bekanntlich für Apfelsäure gehalten. Später hielt man sie für eine eigenthümliche, und Döbereiner gab ihr den Namen *Zuckersäure* und Trommsdorff, der auch Versuche darüber anstellte, aber sie nicht ganz farblos zu erhalten vermochte, nannte sie *farbige Zuckersäure.* Guerin Vary hat darauf eine Arbeit über diese Säure bekannt gemacht und die Zusammensetzung derselben zu 4 At. C, 6 At. H und 6 At. O bestimmt, welches zwei Atomen Oxalsäure und 6 At. Wasserstoff entsprechen würde, weshalb er sie *Acide oxalhydrique* (*Hydroxalsäure*) nannte.

Zur Darstellung der Säure behandelte Erdmann Zucker oder Gummi mit ihrem gleichen Gewicht Salpetersäure, die etwa mit der Hälfte Wasser verdünnt war. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Säureflüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt, um die gebildete Oxalsäure abzuscheiden, worauf die von dem oxals. Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, oder, nach Scheele, mit Alkohol vermischt, der hierdurch gefällte zuckersaure Kalk in Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleizucker zersetzt wird. Nach dem Scheeleschen Verfahren bekommt man eine leichter zu reinigende Säure, besonders wenn man Gummi anwandte.

Das Bleisalz wurde nun in Wasser verbreitet und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Säure wird aber beim Verdampfen und noch mehr nach Sättigung mit Ammoniak braun und es lässt sich der färbende Stoff durch Digestion mit thierischer Kohle nicht entfernen, sondern es gelang nur durch die entfärbende Wirkung des frischgefällten Schwefelbleis, dass man nämlich die Säure mit Ammoniak sättigt, die Auflösung mit Bleizucker zersetzt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und dieses so oft wiederholt, bis die Säure durch Ammoniak sich nicht mehr bräunt und beim Abdampfen, am besten über Schwefelsäure im luftleeren Raume, einen farblosen Syrup giebt, der zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Die Auflösung der so erhaltenen Säure giebt nun mit Ammoniak und salpeters. Kalk einen weissen in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, dessen Menge um so grösser ist, je längere Zeit die Reinigung erforderte. Man sättigt daher die Säure nochmals mit Ammoniak, fällt mit salpeters. Kalk, und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Bleizucker, und zerlegt den Niederschlag, in

Wasser verbreitet, durch Schwefelwasserstoff und verdampft. Wird diese Operation schnell beendigt, so erhält man eine Säure, die ein in Wasser sehr leichtlösliches Kalksalz liefert, und deshalb mit Chlorcalcium und Ammoniak in verdünnter Lösung keinen Niederschlag giebt.

Um über die Natur dieser Säure Aufschluss zu erhalten, wurde dieselbe analysirt, wozu Erdmann das Bleisalz wählte. Es ergab sich daraus für die Zusammensetzung der Säure:

				Versuch
Kohlenstoff . .	4	At.	36,8	36,648
Wasserstoff . .	4	—	3,0	3,351
Sauerstoff . .	5	—	60,2	60,001
			100.	100.

Umänderung in Weinsäure.

Da nun dieses genau die Zusammensetzung der Weinsteinsäure ist, so muss die Zuckersäure mit dieser isomorph seyn. Nun geht die Zuckersäure, in ihrer Lösung in Wasser sich selbst überlassen, ohne irgend eine andere Nebenwirkung nach und nach in wirkliche Weinsäure über, noch schneller, wenn sie mit einer Basis vermischt ist; so setzen sich in einer Auflösung von Zuckersäure, der man etwas Kali zusetzte, nach einigen Tagen Krystalle von Weinstein ab. Die Säure, welche durch vorsichtiges Schmelzen der Weinsteinsäure entsteht, bekanntlich eine gummiähnliche Beschaffenheit hat, und die Braconnot für eine isomerische Modifikation der Weinsäure hält, konnte wahrscheinlich mit der Zuckersäure identisch seyn. Die Analyse der geschmolzenen Weinsäure, mit dem Bleisalze derselben angestellt, ergab, dass ihre Zusammensetzung der der Weinsäure und Zuckersäure gleich ist, und überhaupt ergab sich, dass sie mit der letztern identisch sey. Die Namen Zuckersäure und Hydroxalsäure müssen sonach wegfallen, und da der Name Paraweinsäure schon der Traubensäure beigelegt worden ist, so nennt Erdmann diese amorphe Modifikation der Weinsäure *Metaweinsäure.*

Die verschiedene Löslichkeit des weinsauren und metaweinsauren Kalks geben ein gutes Mittel, den allmäligen Uebergang der Metaweinsäure in Weinsäure zu beobachten und beide Säuren von einander zu trennen. Setzt man z. B. zu einer Lösung von Metaweinsäure Ammoniaküberschuss und dann so lange Chlorcalcium, bis der Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, löst diesen dann in möglichst wenig Wasser auf und überlässt die Flüssigkeit sich selbst in einer verkorkten Flasche, so sieht man all-

mälig eine Trennung eintreten und nach und nach einen reichlichen Niederschlag sich absetzen, der nichts anders ist als gewöhnlicher weinsaurer Kalk.

Chlorgold wird von der Metaweinsäure leicht reducirt.

Mit *schwefels. Kupferoxyd* geben die neutralen metaweins. Alkalien keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber wird die Flüssigkeit trübe und setzt weins. Kupferoxyd ab.

Salpeters. Silberoxyd bewirkt in freier Metaweinsäure keinen Niederschlag, kocht man die Flüssigkeit, so färbt sie sich dunkel und es scheidet sich metallisches Silber aus. Metaweins. Kali giebt mit dem salpeters. Silber in der Kälte einen weissen gallertartigen Niederschlag, der schon durch Auswaschen mit Wasser zersetzt wird, indem das Waschwasser ein lösliches Silbersalz aufnimmt. Kocht man das Gefällte mit der Flüssigkeit, so reducirt sich augenblicklich metallisches Silber unter Entwicklung von Kohlensäure. Die Metaweinsäure wird dabei in Oxalsäure verwandelt.

Die Metaweinsäure ist nicht geneigt, mit dem *Bleioxyd* ein neutrales Salz zu bilden. Die Niederschläge sind Gemenge mehrer Salze und scheinen sich auch zum Theil während des Auswaschens zu zersetzen.

Guerin's Einwürfe.

Guerin-Varry ist gegen die Behauptungen und Versuche von Erdmann aufgetreten. (*Annales de Chem. et de Phys. LXV.* 332.) Unter mehren Einwürfen bemerkt G. V., dass nach Erdmann die Zuckersäure zu einer gummiähnlichen Masse in der Leere austrockne, während unter diesen Umständen die Hydroxalsäure in Krystallen erscheine, die in Kalisalzen keine Niederschläge bewirken; dass das doppelthydroxals. Ammoniak kein doppeltweinsteins. Ammoniak seyn kann, wie Erdmann angebe, weil es beim Verbrennen den charakteristischen Geruch, welchen die Tartrate dabei zeigen, nicht entwickle; und dass das hydroxals. Blei mit Salpetersäure erhitzt sich entzünde und detonnire, was die Tartrate nicht thun. Nach Guerin reduciren sich die Versuche Erdmann's darauf, dass er eine Säure gefunden habe, die unter verschiedenen Einflüssen leicht in Weinsteinsäure sich verwandelt, und dass er dann Tartrate für Metatartrate genommen habe. Ohne Zweifel aber ist es zu wünschen, dass Herr Guerin die Säure, die er krystallisirte Hydroxalsäure nennt, einer neuen Analyse unterwerfen möge, in Vergleich mit der gummiartigen Säure, die Erdmann analysirte.

Benzoesäure.

Darstellung.

Zur Darstellung der Benzoesäure giebt Apotheker Frickhinger in Nördlingen der Methode mit Kalk den Vorzug. 48 Unzen Benzoe mit 12 Unzen gebrannten Kalk (zu Hydrat gebracht) und Wasser zu Breiform angerieben, wurden 4 Tage lang in einer Wärme von 25 bis 30° R. erhalten, dann mit 40 Pfund Wasser verdünnt ausgekocht, und das Auskochen noch einigemal wiederholt. Die sämmtlichen Dekokte wurden bis zu 14 Pfund concentrirt, dann mit Salzsäure zersetzt, wodurch sich die Benzoesäure fast *harzfrei* in kleinen Krystallen ausschied, die durch Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren gereinigt wurden. Bei Auskochen des Gemenges von Kalk und Benzoe bleibt dasselbe fortwährend pulvrig und es bilden sich keine Harzkuchen, wie es bei Anwendung von Kali und Natron statt des Kalks geschieht. Auch geht in die Auflösung nicht so viel Harz über, wenn man Kalk anwendet, indem Kali oder Natron stärker auflösend auf das Harz wirken. Obige 48 Unzen Benzoe gaben 7 Unzen krystallisirte Säure, durch Behandeln mit kohlens. Natron nach der Preuss. Pharmakopöe erhielt man nur 4 Unzen, indem die beim Kochen der Masse mit Wasser sich ausscheidenden Harzkuchen viel benzoes. Natron einschliessen, und das Pülvern dieser Harzkuchen jedenfalls umständlich ist. (*Buchn. Repert. LVII.* 400.)

Mekonsäure.

Produkt der trocknen Destillation.

Durch Zersetzung der Mekonsäure in höherer Temp. entstehen bekanntlich drei verschiedene Säuren, die Brenzmeconsäure, die Komensäure und Brenzkomensäure. Eine neue Säure entsteht aber noch, nach Winckler, wenn Mekon- oder Komensäure in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte rasch über die Temp. (200 bis 220° C.) erhitzt wird, bei welcher Brenzmekonsäure sich bilden würde. Es geht dann ein brenzlichs. gelbliches saures Destillat über, und eine poröse Kohle bleibt zurück, die man mit Ammoniak behandelt und die Auflösung mit Salzsäure zersetzt, wodurch die Säure in voluminösen dunkelbraunen Flocken niederfällt, die beim Trocknen sehr zusammensinken. Mit Kali und Natron giebt die Säure lösliche aber nicht krystallisirbare Verbindungen, die beim Trocknen schwarze brüchige Massen darstellen. Sie ist übrigens ganz identisch mit der

Metagollussäure, und um mit dieser Identität zugleich die Beziehung zur Mekonsäure auszudrücken, schlägt Winckler vor, sie *Metamekonsäure* zu nennen *).

Kamphorsäure.

Die Arbeiten von Bouillon-Lagrange, Brandes und Liebig haben gezeigt, dass es nicht leicht ist, diese Säure im reinen Zustande darzustellen. Mit der Untersuchung dieser Säure haben sich kürzlich Laurent und Malaguti beschäftigt, und dabei sehr interessante Resultate erhalten.

Analyse des Kamphors.

Laurent stellte zuerst eine Analyse des Kamphors an, und fand diesen, wie Dumas, zusammengesetzt aus:

				Versuch
Kohlenstoff .	20 At.	1528,74	79,26	79,01
Wasserstoff .	32 —	200,00	10,37	10,51
Sauerstoff .	2 —	200,00	10,37	10,48
		1928,74.	100.	100.

Analyse der Säure.

Die Analyse der Kamphorsäure, aus Wasser krystallisirt, ergab:

				Versuch
Kohlenstoff .	10 At.	764,37	60,40	60,23
Wasserstoff .	16 —	100,00	7,90	7,95
Sauerstoff .	4 —	400,00	31,70	31,82
		1264,37.	100.	100.

Die destillirte in Alkohol aufgelöste und nachher aus Weingeist krystallisirte und getrocknete Säure ergab:

Kohlenstoff	65,37
Wasserstoff	7,88
Sauerstoff	26,11
	100.

Wasserleere Säure.

Wird Kamphorsäurehydrat destillirt, so zerfällt es vollständig in wasserleere Säure und Wasser, ohne dass sich Gas entwickelt. Die wasserleere Kamphorsäure unterscheidet sich von dem Hydrate durch eine geringere Auflöslichkeit in Alkohol, aus dieser Auflösung krystallisirt sie nach einiger Zeit in Krystallen, welche dem System eines geraden Prisma mit

*) Ohne hierüber entscheiden zu wollen, glauben wir doch bemerklich machen zu müssen, dass es uns kein Grund scheint, einer Substanz einen neuen Namen beizulegen, blos weil sie auf eine andere Weise gebildet wurde, als eine identische schon bekannte. D. Red.

rhombischer Basis angehören. Die zwei stumpfen Seitenkanten sind durch zwei breite Seitenflächen ersetzt, so dass ein 6 s. Prisma entsteht; auch sind die Enden mehrfach abgestumpft. In kochendem Wasser löst sich die wasserleere Kamphorsäure schwierig auf, wenn man das Kochen aber einige Stunden fortsetzt, löst sie sich nach und nach auf und wird zu Hydrat.

Salze.

Das *kamphors. Silberoxyd* ist sehr electrisch. Die Analyse des Salzes ergab das Atomengewicht der wasserleeren Säure 1169, die Formel $C_{10}H_{14}O_3$ giebt 1151,73. Das *kamphors. Ammoniak* giebt durch Destillation kein Amid; es entwickelt sich Wasser, Ammoniak und wasserleere Kamphorsäure. (*Annales de Chem. et de Phys. LXVII.* 207.)

Gleichzeitig hat auch Malaguti eine Analyse der Kamphorsäure angestellt, um die wahre Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Es wurde die Säure in

Aetherifikation der Kamphorsäure und Analyse.

Aether umgewandelt, indem 10 Säure, 20 absol. Alkohol und 5 Schwefelsäure zum Kochen erhitzt wurden, bis die Hälfte abdestillirt war, dann wurde cohobirt und Wasser auf den Rückstand gegossen, in welchem sich ein dicker ölartiger Absatz bildete, der in Kali sich auflöste und durch Salzsäure daraus wieder abgeschieden wurde. Die Zusammensetzung dieser Substanz ergab sich zu $C_3H_5O_2$:

Kohlenstoff	63,40
Wasserstoff	8,86
Sauerstoff	27,67
	100.

Bei Destillation für sich entwickelte diese Materie Alkohol und Kohlenwasserstoff, und eine dickliche krystallinische Materie destillirte über, die durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren prismatische Krystalle gab. Die eingeengten alkoholischen Mutterlaugen setzen durch Wasser einen ölartigen Absatz ab, der mit Kali behandelt leichtflüssiger wurde und mehre Eigenschaften der Aetherverbindungen besass. Die krystallinische Substanz gab durch die Analyse:

Kohlenstoff	66,24
Wasserstoff	7,90
Sauerstoff	25,86
	100.

Hieraus resultirt die Formel $C_{10}H_{14}O_3$ und dieses muss die richtige Formel der wasserleeren Kamphorsäure seyn.

Die Analyse der öligten Materie ergab:

Kohlenstoff . . .	65,88
Wasserstoff . . .	9,43
Sauerstoff . . .	24,69
	100.

Das durch die Analyse-gegebene unmittelbare Produkt der Aetherfikation der gewöhnlichen Kamphorsäure ($C_3 H_5 O_2$) kann umgewandelt werden in die Formel $C_{24} H_{40} O_8 = 2 (C_{10} H_{14} O_3) + (C_4 H_{10} O + H_2 O)$, d. h. eine freie Aethersäure oder Kamphorweinsäure, zusammengesetzt aus 2 At. Kamphors., 1 At. Aether und 1 At. Wasser.

Die Analyse der aus der trocknen Zerlegung der supponirten Kamphorweinsäure hervorgegangenen ölartigen Materie ergab das Verhältniss $C_{3\frac{1}{2}} H_6 O$, welches umgewandelt werden kann in $C_{14} H_{24} O_4 = C_{10} H_{14} O_3 + 1$ Atom Aether.

Es ergiebt sich nun, dass die Materie, welche man unmittelbar durch Aetherifikation der gewöhnlichen Kamphorsäure erhielt, eine Aethersäure ist, welche durch Wärme in Kamphoräther und Kamphorsäure sich zersetzt.

Die gewöhnliche durch Salpetersäure dargestellte Kamphorsäure gab durch Analyse:

			Versuch
Kohlenstoff	10 At. . .	60,46	60,41
Wasserstoff	16 — . .	7,89	7,94
Sauerstoff	4 — . .	31,65	13,65
		100.	100.

Die Formel $C_{10} H_{16} O_4$ giebt sonach 1 Atom Wasser mehr als die obige krystallisirte Materie, die wasserfreie Kamphorsäure ist.

Kamphors. Ammoniak.

Um zu sehen, ob mit dem aus der Analyse des Kamphoräthers erhaltenen Resultate die von kamphorsauren Salzen übereinstimmen würden, untersuchte Malaguti mehre derselben. Das *kamphors. Ammoniak* erhält man, wenn man doppelt kohlens. Ammoniak in die kochende Auflösung der Säure bringt und krystallisiren lässt, es ist ein anderthalb saures Salz mit 6 At. Wasser, wovon $4\frac{1}{2}$ At. durch einen trocknen Luftstrom vollkommen ausgetrieben werden. Dieses Salz ist leichtlöslich in Wasser, bildet kleine weisse Prismen, reagirt sauer.

Die Analyse dieses Salzes ergab die Formel $N_2 H_6 + 1\frac{1}{2} (C_{10} H_{14} O_3) + 6 (H_2 O)$.

Das neutrale kamphors. Ammoniak erhielt Malaguti, indem er Kamphorsäure einem Strom von trocknem Ammoniakgas aussetzte, und dann einen Strom trockner Luft

durchstreichen liess, um das unverbundene Ammoniak wegzunehmen. Dieses Salz ist leichtlöslich in Wasser, ist geschmack- und geruchlos, und reagirt schwach sauer. Zusammensetzung: $N_2 H_6 + C_{10} H_{14} O_3 + H_2 O$.

Kamphors. Kupferoxyd.

Das kamphors. Kupferoxyd, welches man erhält, wenn man eine Auflösung von schwefels. Kupferoxyd in eine Auflösung von neutral. kamphors. Ammoniak tröpfelt, besteht, bei 100° C. getrocknet, aus 1 At. wasserfreier Säure und 1 At. Kupferoxyd.

Die Quantität des durch Kamphorsäurehydrat absorbirten Ammoniaks, und das nach der Verbrennung des kamphors. Kupferoxydes gefundene Gewicht des Rückstandes ergaben sich so übereinstimmend mit der Analyse des Kamphoräthers, dass die Formel für die Kamphorsäure als ganz genau angenommen werden muss.

Wasserfreie Kamphorsäure.

Die wasserfreie Kamphorsäure erhält man durch Dest. der Kamphorweinsäure oder des Kamphorsäurehydrats, wie oben Laurent. Sie krystallisirt in Prismen, reagirt nicht sauer, ist erst geschmacklos, nachher im Schlunde reizend. Sie ist in kaltem Wasser schwer-, in heissem etwas mehr löslich, und fällt daraus beim Erkalten in wasserfreien Krystallen nieder. In Alkohol und Aether ist sie viel löslicher als in Wasser, beim Erhitzen fängt sie bei 130° an zu schäumen, bei 217 schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, bei 270° kömmt sie ins Kochen und dest. ohne Rückstand. Spec. Gew. 1,194. In Glas oder Porcellan gerieben wird sie wie Harze sehr elektrisch. Auch durch mehrstündiges Kochen mit Wasser geht sie nicht in Hydratzustand über. Durch Einwirkung einer mächtigen Säure und Alkohol bildet sie Aether, wie das Hydrat, ihre alkoholische Auflösung wird aber nicht, wie die des Hydrates, durch neutrales essigs. Bleioxyd gefällt, auch absorbirt sie kein trocknes Ammoniakgas. Aus ihren Verbindungen mit Basen wird sie aber nur im Hydratzustande wieder abgeschieden, demohnerachtet sind ihre Salze nicht immer völlig identisch mit denen des Kamphorsäurehydrats, so krystallisirt das Kalisalz der wasserleeren Säure in starken perlmutterartigen Flittern, das des Hydrats in kleinen Nadeln u. s. w., so dass man annehmen kann, dass die wasserfreie Säure, wenn sie sich mit gewissen Basen verbindet, in einem Zustande von *Isomerismus* sich befindet, wodurch sie von dem in einer Verbindung befindlichen Hydrat sich unterscheidet. Die Sättigungscapacität der wasserfreien Säure ist = 8,686, d. h. $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehaltes, und die Analyse des mit der wasser-

leeren Säure dargestellten Ammoniak- und Kupferoxydsalzes beweist, dass beide Kamphorsäuren, das Hydrat wie die wasserfreie Säure, mit Basen verbunden, ein identisches Atomengewicht besitzen, was einer isomerischen Beschaffenheit nicht widerstreitet.

Liebig hat die Analyse der Kamphorsäure wiederholt, und ein mit Malaguti übereinstimmendes Resultat erhalten.

Kamphorweinsäure.

Beschaffenheit. Die Kamphorweinsäure, das unmittelbare Produkt der Aetherification der Kamphorsäure, ist, wie oben bemerkt, von einer dicklichen Consistenz, farblos durchscheinend, riecht scharf eigenthümlich und schmeckt bitter sehr unangenehm, nicht sauer, spec. Gew. 1,095, ist schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, kömmt bei 196° C. ins Kochen, dieses Kochen hört aber gleich auf, weil sie sich verändert und der Siedepunkt höher wird. Lackmus wird erst nach einiger Zeit davon geröthet. Ihre Auflösung in Alkohol wird durch neutrales essigs. Bleioxyd gefällt, durch lange Berührung mit Wasser oder durch Kochen damit, zerfällt sie in Kamphorsäure und Kamphoräther, auch ein

Salze. kamphors. Alkali zerfällt durch Kochen mit Wasser in Kamphoräther und kamphorsaures Alkali. *Kamphorweins. Baryt, -Kalk, -Strontian* - und *Manganoxydul*, sind löslich, *kamphorweins. Alaunerde, -Eisenoxyd, -Zinkoxyd, -Bleioxyd, -Kupferoxyd, -Silberoxyd* und *Quecksilberoxyd* sind unlöslich oder schwerlöslich. *Kamphorweins. Kupferoxyd*, welches man durch Zersetzen von schwefels. Kupferoxyd mit kamphorweins. Ammoniak erhält, ist anderthalb basisches Salz mit 4 At. Wasser, *kamphorweins. Silberoxyd* auf dieselbe Weise bereitet, ist neutral und wasserfrei. Es ist etwas löslich in Wasser und besteht aus 100 Säure + 52,39 Basis. Die Analyse dieses Salzes gab für die Säure:

				Versuch
Kohlenstoff	24 At.	1834,48	66,18	66,00
Wasserstoff	38 —	237,11	8,55	8,62
Sauerstoff	7 —	700,00	25,27	25,27
		2771,59.	100.	100.

Die empirische Formel $C_{24} H_{38} O_7$ muss übergeführt werden in die rationelle Formel $C_{10} H_{14} O_3 + C_{14} H_{24} O_4$. Die Sättigungscapacität der Kamphorweinsäure ist nach der

empirischen Formel berechnet 3,61 oder ⅐ ihres Sauerstoffgehaltes.

Kamphoräther.

Eigenschaften.

Der Kamphoräther ist eins der Produkte der trocknen Dest. der Kamphorweinsäure, man erhält ihn, wenn man Wasser auf die Mutterlaugen giesst, woraus die wasserfreie Kamphorsäure, in Folge der alkoholischen Behandlung des Destillationsproduktes der Kamphorweinsäure niedergefallen ist. Um ihn rein zu erhalten, muss man ihn mit etwas alkalischem Wasser auskochen und in der Leere trocknen und destilliren. Er ist flüssig, ölig, von etwas dunkler Farbe, schmeckt unangenehm bitter, der Geruch eckelhaft, besonders wenn man den Aether auf Papier giesst fast unerträglich. Spec. Gew. 1,029. Kochpunkt zwischen 285 und 287° C. Längere Zeit mit einer concentr. Auflösung von Kali gekocht, zersetzt er sich, es entweicht Alkohol und bildet sich kamphors. Kali. Die Eigenschaft, einige Grade über dem Siedpunkt sich zu verändern, ist die Ursache, dass man die Dichtigkeit seines Dampfs und folglich sein Atomgewicht nicht bestimmen kann, allein das Verhalten gegen Kali und seine Elementarzusammensetzung setzen ausser Zweifel, dass es eine wirkliche Aetherverbindung ist, nach der rationellen Formel $C_{10} H_{14} O_3 + C_4 H_{10} O$. Dieses giebt:

		Versuch
Kohlenstoff . .	66,06	65,88
Wasserstoff . .	9,24	9,43
Sauerstoff . . .	24,70	24,69
	100.	100.

Die Kamphorsäure bildet also saure Aetherverbindungen durch dieselben Mittel, welche zur neutralen Aetherification der andern organischen Säuren dienen, und die der Destillation unterworfene Kamphorweinsäure liefert Kamphorsäure, Kamphoräther und Wasser, Produkte, deren Zusammensetzung direkt die der Säure repräsentirt, woraus sie entstanden sind. Dies ist ohne Beispiel bei der trocknen Zerlegung aller bekannten Aethersäuren. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIV; Annal. der Pharmac. XXII.* 33.)

Bernsteinsäure.

Vorkommen in Braunkohle.

Bei der Destillation der Braunkohle von Muskau in der Oberlausitz erhielt Apotheker Rabenhorst in Luckau unter den Produkten der trocknen Destillation an der Wandung des Retortenhalses ein bräunlich schwarzes Sublimat, worin man Spuren nadelförmiger Krystalle unterscheiden konnte. Die Krystalle ergaben sich nach Reinigung und Prüfung als Bernsteinsäure. Die Bernsteinsäure ist wahrscheinlich als Bernstein in der Braunkohle vorhanden gewesen, da man bekanntlich schon an mehren Orten in den der Braunkohle analogen Gebilden Bernstein fand. (*Berl. Jahrb. XXXVIII.* 400.)

Gallussäure.

Robiquet, dem wir schon viele wichtige Versuche über die Gallussäure verdanken (vergl. *B. LIX. dieser Zeitschr. S.* 32), hat eine neue Arbeit darüber mitgetheilt. (*Annal. de Chim. et de Phys. LXIII.* 394; *Erdmann's Journ. XI.* 481.)

Bildung.

Ehe Pelouze nachgewiesen hatte, dass die Gallussäure ein Produkt des Gerbestoffs sey, wurde allgemein angenommen, sie sey in den Gallusäpfeln gebildet vorhanden. Die Schwierigkeit, unbedingt anzunehmen, dass die Gallussäure nur unter Bedingung von Absorbtion von Sauerstoff und Erzeugung von Kohlensäure gebildet werde, welche Robiquet bei seinen Erfahrungen über diesen Gegenstand fühlte, beruhten darauf, dass nicht allein gewisse vegetabilische Substanzen, z. B. die Mangokörner, die wenig Gerbestoff enthalten, viel Gallussäure geben, sondern auch auf mehren praktischen Bedenken. So hatte R. seit mehren Jahren die Gallussäure nicht mehr mittelst Fäulniss bereitet, sondern die eingeweichten Galläpfel, statt sie der Luft auszusetzen, sorgfältig in wohlverstopften Gefässen aufbewahrt, weil er bemerkt hatte, dass die so erzeugte Säure leichter zu reinigen war, und doch war durch diese Entziehung der Luft keine merkliche Veränderung in dem Produkte der Operation entstanden. Aus besonders deshalb angestellten Versuchen ergab sich nun, dass die Gallussäure, sey es, dass sie in den Galläpfeln vorhanden sey oder nicht, in grosser Menge daraus sich absondern lässt, unabhängig von jeder Berührung mit atmosph. Luft oder Sauerstoffgas, und ohne dass sich ein Gas erzeugt. Daraus

kann aber allerdings nicht geschlossen werden, dass der Gerbestoff die Gallussäure nicht erzeuge; denn Pelouze hat bewiesen, dass der reine Gerbestoff unter gewissen Umständen mit Sauerstoff in Berührung gebracht, ganz oder zum Theil in Gallussäure sich verwandelt. Nur findet diese Reaction nicht so plötzlich statt als man glauben sollte. In Zeit von 8 Monaten fand Robiquet Gerbesteff unter günstigen Umständen nur zur Hälfte in Gallussäure verwandelt, während bei ganzen Galläpfeln ein Monat in der schönen Jahrszeit zu einer vollständigen Reaction hinreichend war. Die Menge der Gallussäure, welche sich aus dem reinen Gerbstoff gebildet hatte, betrug ohngefähr das halbe Gewicht des dazu verwendeten Gerbestoffs; die Menge an Gallussäure hätte aber grösser seyn müssen, wenn der Gerbestoff bloss mit dem Verlust von 2 At. Kohlenstoff in Gallussäure verwandelt würde, in welchem Fall der Verlust nicht 10 % übersteigen würde; dieses bestätigen auch besonders angestellte Versuche. Man könnte einwenden, dass die Gallussäure sich leicht zersetze, indess hat Robiquet durch Versuche erwiesen, dass diese Zersetzung nicht so rasch erfolgt. Endlich ist noch zu bemerken, dass Braconnot die Menge Gallussäure, welche 100 der Fäulniss unterworfener Galläpfel geben würden, höchstens zu 20, Pelouze aber den Gerbestoff in 100 Galläpfeln zu 40 % angiebt. Es wird also auch dadurch bewiesen, dass bei der Umwandlung des Gerbestoffs in Gallussäure ein Verlust von 50 % statt findet, während er nach der obigen Theorie nicht 10 % übersteigen dürfte.

Nach allem diesen ist es wahrscheinlich, dass in den Galläpfeln noch andre Stoffe sich finden, welche die Bildung der Gallussäure erleichtern, und so zu sagen als Ferment dienen. Vielleicht ist dieses das Gummi oder vielmehr der Schleim, der mittelst Wasser aus den mit Aether behandelten Galläpfeln erhalten wird, der nach den Versuchen von Pelouze sehr schnell schimmelt.

Einwirkung der Wärme auf Gallussäure.

Die Gallussäure verwandelt sich bekanntlich nach Braconnot durch Sublimation in Brenzgallussäure. Die Reaction, welche hierbei statt findet, ist von Pelouze studirt. (S. *diese Zeitschr. LIV.* 252.) Bei 215° C. verwandelt sich darnach die Gallussäure ganz in reine Kohlensäure und reine Brenzgallussäure, bei 250° aber entsteht noch reine Kohlensäure, aber *keine* Brenzgallussäure, sondern Wasser und ein schwarzer Rückstand Metagallussäure. Eine solche Regelmässigkeit in der Zersetzung fand aber Robiquet nicht.

Die Wirkung der Wärme in zwei verschiedenen Zeitpunkten liess sich nicht so trennen, wie das so deutlich bei den Mekonsäuren geschieht. Die Natur des Rückstandes ist auch weit verschiedener, je nach Dauer und Intensität der Wärme.

Unterhält man die Temp. bei 210° C., so entwickelt sich wenig Kohlensäure und einige Spuren von Brenzgallussäure, und der Rückstand ist eine poröse grauliche Masse, die in siedendem Wasser aufgelöst, durch Erkalten eine etwas röthliche krystallisirte Gallussäure giebt. Bei einer Temp. von 225 bis 230° C. findet man als Rückstand eine schwärzlich glänzende Masse, die in Wasser leichtlöslich, zusammenziehend schmeckt, und was das Merkwürdigste ist, Leimlösung niederschlägt, also eine gerbstoffartige Substanz, sie weicht aber vom Gerbestoff darin ab, dass sie die organischen Basen nicht niederschlägt. Man erinnere sich hierbei an eine Hypothese Liebig's, dass man sich die Gallussäure denken könne als aus 4 At. Kohlensäure und 4 At. Brenzgallussäure gebildet, so dass, wenn der Gallussäure $\frac{1}{4}$ ihrer Kohlensäure entzogen werden könnte, man auf den Gerbestoff zurückkommen müsste.

Schon Berzelius hat dieses Resultat angedeutet, er führt es aber als einen Beweis auf, dass die von Basen gereinigte Gallussäure noch Gerbstoff enthalte, und dass nichts weniger als die Destillation nöthig sey, um sie davon zu befreien, indess ist einleuchtend, dass diese gerbstoffartige Substanz durch die Reaction der Wärme selbst erzeugt wird.

Wird die Gallussäure einer höheren Temp. ausgesetzt, so ist ein beträchtlicher Theil des Rückstandes in Wasser unlöslich, aber leichtlöslich in Alkalien, Metagallussäure. Endlich bei schnellem und freiem Feuer ist der Rückstand, wie voraus zu sehen, nur Kohle.

Man kann daher wohl nicht annehmen, dass die Zersetzung der Gallussäure durch Wärme so einfach ist, wie man behauptet; man sieht, dass sich noch andere Produkte bilden, als die durch die Formeln von Pelouze angezeigten, nicht zufällig, sondern nothwendig.

Zoostearinsäure.

Bildung und Eigenschaften.

In versteinerten Knochen, die in der Nähe von Athen ausgegraben waren, und einem antediluvianischem Säugethiere anzugehören scheinen, fand Landerer das Innere mit

schönen Krystallen von kohlens. Kalk besetzt. Diese Knochen enthielten zugleich eine fettartige Substanz, die sich durch gelindes Erwärmen, noch mehr durch Auflösen der Knochen in verdünnter Salzsäure ausscheiden liess, und die aus ihren Auflösungen in Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte und sauer reagirte. Diese Fettsäure, die Landerer *Zoostearinsäure* nennt, löst sich in gleichen Theilen absoluten und in 3 — 4 Th. gewöhnlichen Alkohol, so wie in ½ Th. Aether. Die Lösungen schmecken sauer, röthen Lackmus und zersetzen kohlens. Alkalien. Mit Natron liess sich bei — 3° eine krystallinische Verbindung darstellen. Die Säure scheint sich aus dem Adipocire gebildet zu haben. (*Buchn. Repert. LXI. 90.*)

Sylvinsäure und Pininsäure.

Analyse.

Laurent hat eine neue Analyse der *Sylvinsäure* angestellt. Er stellte dieselbe dar durch Behandeln von gelben Terpentinharz mit kaltem Alkohol, wodurch die Pininsäure weggenommen wurde, und wornach der Rückstand mit Alkohol ausgekocht wurde, worauf sich nach dem Erkalten die Sylvinsäure in Blättern krystallisirt absonderte, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde. Zusammensetzung *):

				Versuch
Kohlenstoff	20 At.	1528,70	79,7	79,50
Wasserstoff	30 —	187,30	9,7	9,90
Sauerstoff	2 —	200,00	10,6	10,60
		1915,00.	100.	100.

Auch die *Pininsäure* ist von Laurent analysirt worden. Er stellte sie aus Terpentin dar mittelst freiwilligen Verdunstens einer Aetherauflösung. Die Pininsäure bildet amorphe und farblose Körner. Sie hat dieselbe Zusammensetzung und Formel wie die Sylvinsäure.

Ansicht über die Bildung dieser Säuren.

Laurent nimmt an, dass das Terpentinöl bei seiner Verwandlung in Sylvin- und Pininsäure, 2 Atome Wasserstoff verliere und 1 At. Sauerstoff aufnehme, um das abgeleitete Radikal $C_{20} H_{30} O$ zu bilden, welches zugleich 1 Atom Sauerstoff absorbirt, um Säure zu werden. Die Formeln für die

*) Vergl. die in Bd. LIV. S. 271 hiermit übereinstimmende Analyse von Hermann Trommsdorff.

Pinin- und Sylvinsäure müssten also seyn $C_{20} H_{30} O + O$. Nach dem von Rose gefundenen Atomgewicht müsste die Formel verdoppelt werden, Berzelius bemerkt aber, dass die von Rose für neutral gehaltenen Salze wahrscheinlich saure Salze sind, wegen der grossen Schwierigkeit schwacher Säuren kräftige Basen zu sättigen. (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 324.)

Oxalsäure.

Zersetzung durch Chlor.

Schon früher beobachtete Döbereiner, dass die verwitterte Oxalsäure Chlorgas absorbirt, und sich in einen festen Körper verwandelt, der durch Wasser in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt. Anthon beobachtete nun kürzlich, dass wenn man in eine Auflösung von Oxalsäure Chlorgas leitet, dieselbe Zersetzung statt findet. Von dieser Eigenschaft der Oxalsäure durch Chlor in Kohlensäure verwandelt zu werden, lässt sich vielleicht Anwendung machen, um die Oxalsäure von solchen Stoffen zu trennen, welche das Chlor nicht verändert. (*Buchner's Repert. LIX.* 342.)

II.

Aetheride, Kohlenwasserstoffe, Oele und Harze.

Aethertheorie.

Eine Exposition über die Aethertheorie hat Liebig im XXIII Bande der *Annal. der Pharmac.* mitgetheilt, worin er aufs Neue die Unhaltbarkeit der Ansicht in dem Aether Wasser und ölbildendes Gas oder Aetherin, anzunehmen entwickelt. Wir heben daraus folgende Stellen über die Theorie der Aetherbildung durch Schwefelsäure aus: Es ist bewiesen, dass der Aether durch Zersetzung von Aetherschwefelsäure bei und über der Temp. von 127° entsteht, und dass mit dem Aether Wasser übergeht. Eben so gewiss ist auch, dass überall, wo Aether und Wasser im Entstehungsmomente zusammenkommen, sich beide zu Alkohol vereinigen. Es ist demnach zu erklären, warum Aether und Wasser, die sich gleichzeitig aus einer und derselben Flüssigkeit entwickeln, nicht zu Alkohol sich verbinden.

Aetherbildung.

Zur Lösung dieser Frage ist in Betracht zu ziehen, dass in einer Mischung, aus der sich bei 140° C. Aether und Wasser entbindet, Aetherschwefelsäure vorhanden ist, welche schon unter 140° sich in Aether und Schwefels. zerlegt, und eine wasserhaltige Schwefels., die erst bei 141°, also einen Grad über dem Siedepunkt der Mischung in volles Kochen geräth. Wenn die Aethermischung auf 140° erhitzt, aber nicht zum vollen Aufwallen gebracht wird, so bildet sich kein Aether, sondern Alkohol; beim vollen Aufwallen aber gehen Aether und Wasser und nur Spuren von Alkohol über. Was bedeutet dieses Aufwallen bei der Aetherbildung?

Es ist klar, dass bei der Zerlegung der Aetherschwefelsäure, von dem Aether, welcher Gaszustand annimmt, ein Aufwallen erfolgen muss; dies ist aber kein Sieden. Es ist ferner klar, dass die wasserhaltige Schwefelsäure in der Aethermischung bei 140° nicht aufwallt, d. h. es bildet sich in der innern Masse kein Dampf, sondern nur an der Oberfläche derselben, denn sie siedet erst bei 141° C. Wenn nun das freiwerdende Aethergas durch die auf 140° erhitzte verdünnte Schwefelsäure streicht, so muss in diesem Aethergase eine gewisse Menge Wasser verdampfen; dieses Wasser verdampft also erst nachher, nachdem der Aetherdampf schon da ist, beide können sich nicht mehr zu Alkohol vereinigen, und es handelt sich jetzt nur noch um die Frage, wie viel Wasser wird verdampfen? Wenn eine Flüssigkeit unendlich nahe, aber nicht ganz zu ihrem Siedpunkte erhitzt wird, und man leitet Gas von der nämlichen Temp. hindurch, so bildet sich im Innern der Flüssigkeit eine Quantität Dampf, dessen Volum bis auf einen kleinen Unterschied dem Volum des durchgeleiteten Gases gleich ist. Die Gewichtsmengen beider müssen sich wie ihr spec. Gewicht verhalten. Wenn also Aetherdampf von 140° durch verdünnte Schwefelsäure streicht, deren Siedepunkt etwas weniger höher als 140° ist, so müssen die Gewichtsmengen des Aethers und Wassers sich wie 2,580 : 0,6201 verhalten, wie die spec. Gew. des Aether- und Wassergases, oder wie 80,64 Aether und 19,36 Wasser, und dieses ist das Verhältniss, in welchem sich Aether und Wasser zu Alkohol verbinden.

Wird der Aethermischung mehr Wasser zugesetzt, die Schwefelsäure also verdünnt, so fällt der Siedepunkt mit dem Zersetzungspunkte der Aetherschwefelsäure zusammen, Aetherdampf und Wasserdampf bilden sich gleichzeitig, und dies ist die Bedingung, wo sie sich zu Alkohol vereinigen;

man erhält alsdann keinen Aether. Wird der Mischung mehr Schwefelsäure zugesetzt, so steigt der Siedepunkt der verdünnten Schwefelsäure, und man erhält mehr Aether und weniger Wasser. Alle übrigen Erscheinungen bedürfen keiner weitern Erläuterung.

Citronsäureäther.

Atomgewicht organ. Säuren.

Das Resultat der Analyse des Schleimäthers brachte Malaguti auf die Vermuthung, dass die Analyse der Aetherverbindungen mit beständigen Säuren sehr geeignet sey zur Bestätigung der wirklichen Formel derselben. Denn alle neutralen Verbindungen organischer Säuren mit dem Doppeltkohlenwasserstoff bestehen aus 1 Atom der wasserfreien Säure und 1 Doppeltkohlenwasserstoffhydrat, oder aus 1 Atom wasserfreier Säure mit 1 At. Aethyloxyd oder Aether. Es lässt sich demnach im Allgemeinen annehmen, dass in jeder neutralen Verbindung einer organischen Säure mit dem Doppeltkohlenwasserstoff sich die Bestandtheile eines Atoms der wasserfreien Säure, eines Atoms Doppeltkohlenwasserstoff und eines Atoms Wasser darbieten. Von der organischen Säure, deren Atomenformel noch ungewiss ist, nimmt die Citronensäure das Interesse am meisten in Anspruch. Die sonderbare Weise, wie die Citronensäure mit Wasser und Basen in Verbindung tritt, die Berzelius so genau nachgewiesen, liessen Liebig vermuthen, dass die Formel der Citronensäure nicht $C_4\ H_4\ O_4$, sondern $C_3\ H_3\ O_3$ oder $C_6\ H_6\ O_6$ seyn möge, und Dumas, dass es sich hier vielleicht um zwei Säuren handle, $C_4\ H_4\ O_4$ und $C_6\ H_6\ O_6$, die sich fortwährend in einander verwandeln. Malaguti hoffte nun durch die Analyse des Citronsäureäthers darüber Aufschluss zu erhalten.

Citronsäureäther. Darstellung.

Zur Darstellung des Citronsäureäthers folgte M. Thenards Verfahren, nur mit der Abänderung, die Menge der Schwefelsäure zu vermehren, wodurch die Ausbeute reichlicher ausfällt. 90 gepulverte kryst. Säure, 110 Alkohol von 0,814 und 50 concentr. Schwefelsäure werden nach und nach zum Kochen erwärmt, und man hält damit inne, wenn Entwicklung von Aether sich zeigt, wenn etwa $\frac{1}{3}$ des Alkohols überdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte wird dann mit 2 Th. Wasser vermischt, wodurch sich der Citronsäu-

reäther als ölartige Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Man wäscht den Aether erst mit kaltem, dann mit alkalischem Wasser, löst ihn in Alkohol, digerirt die stark gefärbte Auflösung mit Thierkohle, verdunstet und beendigt die Eintrocknung in der Leere. Von $\frac{1}{2}$ Pfund Citronensäure bekommt man etwa 15 Gram. Aether.

Der reine Citronsäureäther ist flüssig, ölartiger Consistenz, gelblich durchsichtig, von 1,142 spec. Gew., riecht nach Olivenöl, schmeckt unangenehm bitter. Die Temp., bei welcher er sich verflüchtigt, fällt so nahe mit der, bei welcher er zersetzt wird, zusammen, dass man ihn nicht destilliren kann, ohne ihn grösstentheils zu zersetzen. Seine Auflösung in Wasser wird nach und nach sauer; durch Kochen mit Kali und Natron erhält man Alkohol und citrons. Kali oder Natron. Die Analyse dieses Aethers ergab:

		Versuch
2 At. Kohlenstoff . .	51,00	51,05
14 — Wasserstoff . .	7,29	7,29
5 — Sauerstoff . .	41,71	41,66
	100.	100.

Formel der Citronsäure.

Ganz einfach entwickelt sich hieraus die rationelle Formel $C_4\,H_4\,O_4$, Citronensäure, $+ C_4\,H_{10}\,O$, Aether. Hiernach ist also anzunehmen, dass die Formel für die Citronsäure in ihren Verbindungen $C_4\,H_4\,O_4$ ist. Für die Anomalien in den Verhältnissen einiger ihrer Verbindungen müssen auf anderm Wege Erläuterungen gesucht werden. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 267.)

Brenzschleimsäureäther.

Darstellung und Beschaffenheit.

Der Brenzschleimäther wird nach Malaguti erhalten, wenn man 10 Brenzschleimsäure, 20 Alkohol von 0,814 und 5 Salzsäure zur Hälfte abdestillirt und 4 — 5 mal cohobirt, worauf man das Destillat mit Wasser mischt; es scheidet sich dadurch eine ölige Materie ab, die nach wenigen Minuten eine krystallinische Beschaffenheit annimmt, und die man mehrmals destillirt, um sie völlig rein zu erhalten, und den Aether darstellt.

Der Brenzschleimäther bildet 4 — 6 und 8seitige Blättchen, deren Grundlage ein Prisma mit rhomboidaler Basis, sie sind farblos, fühlen sich fettig an, riechen nach Naphtalin, bringen auf der Zunge ein stark erkältendes Gefühl

hervor, mit einem angenehmen Nachgeschmack nach Kampher und Anis verbunden. Spec. Gew. 1,297. Schmelzpunkt bei 34° C., Siedepunkt 208 bis 210° unter 0^{m},756 Druck. Er ist löslich in Alkohol, Aether, fast unlöslich in Wasser. Zusammensetzung: $C_{10} H_6 O_5 + C_8 H_{10} O$, 1 Atom Schleimsäure und 1 Atom Aether.

Einwirkung von Chlor.

Treibt man über reinen Brenzschleimäther einen Strom trocknes Chlorgas, so findet Erhitzung statt, und es entwickelt sich nichts als ein Ueberschuss von Chlor. Es bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, und man setzt die Einwirkung des Chlors so lange fort, bis jede Temperaturerhöhung verschwunden ist, worauf man einen Strom trockner Luft durch den Apparat führt, um den Ueberschuss an Chlor zu entfernen, wodurch die Flüssigkeit farblos wird.

Chlorbrenzschleimsäureäther.

Diese Flüssigkei tnennt Malaguti *Chlorbrenzschleimsäureäther,* sie ist völlig durchsichtig, von Syrupsconsistenz, hat einen angenehmen Geruch, einen bittern anhaltenden Geschmack, spec. Gew. 1,496, ist nicht flüchtig, sondern entwickelt in der Hitze Salzsäure und wird zersetzt, sie ist löslich in Aether und Alkohol, durch Wasser und feuchte Luft wird sie milchigt. Durch Kochen mit Kalilauge verschwindet der Aether, und unter lebhafter Reaction entsteht ein käsiger Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen unter Entwicklung von Alkohol verschwindet, dabei zeigt sich die Flüssigkeit roth und enthält Chlor, aber keine Brenzschleimsäure. Man sieht also, dass durch die Einwirkung des Chlors der Brenzschleimäther in einen eigenthümlichen Körper verwandelt wird. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	14 At.	.	30,22	30,11
Wasserstoff	16 —	.	2,81	2,77
Chlor	8 —	.	50,00	49,83
Sauerstoff	6 —	.	16,97	17,29
			100.	100.

Wenn man die Umstände bei der Bildung dieser Verbindung erwägt, und die Einwirkung des Kali darauf, so möchte sich schliessen lassen, dass das Chlor sich einfach mit der Schleimsäure zu einer neuen Säure verbindet, ohne die Base zu verändern. Die rationelle Formel des neuen Körpers würde seyn: $C_{10} H_6 O_5 Cl_8$ (die neue Säure) $+ C_4 H_{10} O$ (Aether). Die Einwirkung des Kali und des Ammoniaks auf den Aether ist so

Chlorbrenzschleimsäure.

energisch, dass man dadurch die neue Säure, die man *Chlorbrenzschleimsäure* nennen möchte, nicht isoliren kann. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIV.* 275.)

Oenanthsäure-Aether.

Fuselöl aus Kornbranntwein.

Ueber das Oel der aus gegohrenem Getraide destillirten Flüssigkeiten, das Fuselöl, hat G. J. Mulder eine Reihe interessanter Versuche unternommen. Bei der ersten Dest. der Flüssigkeit bleibt in dem Apparate eine dunkelbraune übelriechende fette Substanz zurück, die nach einer abermaligen Dest. sich durch Kupfergehalt grünlich gefärbt zeigt. Wird sie nun mit einer schwachen Auflösung von kohlens. Natron einigemal destillirt, und nachher über Chlorcalcium, so erhält man ein grüngelbes, durchdringend riechendes, scharf schmeckendes Oel von 0,8854 spec. Gew., welches für sich dest. zum Theil zersetzt wird. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	60 At.	77,11
Wasserstoff	106 —	11,13
Sauerstoff	7 —	11,76
		100.

Dieses Oel ist aber nicht einfach, sondern eine Verbindung zweier Oele, wovon das eine durch wiederholte Destillation über verdünnte Aetzkalilauge abgeschieden werden kann. Dieses Oel riecht sehr durchdringend nach Phellandrium, ist hellgrüngelb, schmeckt scharf, und kann für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Die Zusammensetzung dieses Oels ist:

Kohlenstoff	42 At.	79,33
Wasserstoff	70 —	10,79
Sauerstoff	4 —	9,88
		100.

Zieht man von dieser Zusammensetzung die des rohen Oels ab, so hat man $C_{60}\ H_{106}\ O_7 - C_{42}\ H_{70}\ O_4 = C_{18}\ H_{36}\ O_3$. Und dieses ist die Zusammensetzung des Oenanthsäure-Aethers. Aus der Kaliflüssigkeit, worüber das Oel abdestillirt worden ist, scheidet Schwefelsäure eine fette Säure, die sich wie Oenanthsäure verhält und auch deren Zusammensetzung hat.

Wird das rohe Oel mit concentrirter statt verdünnter Aetzkalilauge erhitzt, so löst es sich darin völlig auf, und wird nun die Lauge nach Zusatz von Wasser destillirt, so

geht erst Alkohol und dann ein flüchtiges Oel über, welches ähnlich aber stärker als das angewandte riecht und von dickflüssiger Consistenz ist, dessen Zusammensetzung $C_{24} H_{34} O$. Durch eine stärkere Kalilauge wird dieses Oel in eine braune feste Substanz verwandelt und ganz zersetzt.

Destillirt man das rohe Oel, so kocht es bei 281° C., wird aber schon bei 150° C. braun. Das überdestillirte Oel hat den Geruch der fetten Säure, wenn es durch Destillation über kohlens. Natron gereinigt wurde. Es besteht aus:

Kohlenstoff	75,541
Wasserstoff	11,422
Sauerstoff	13,037
	100.

Durch wiederholte Destillationen bringt man das rohe Oel dem Oenanthsäure-Aether näher.

Das Fuselöl vieler Malzbranntweine besteht also aus zwei ätherischen Oelen, aus dem Oenanthsäure-Aether und einem eigenthümlichen Oele, welches man Getraideöl, oder Kornöl (*Oleum siticum* von *σιτος frumentum*) nennen kann. Die Formel für das rohe Oel des Malzbranntweins ist: $2 C_{18} H_{36} O_3 + C_{24} H_{34} O$.

Der Rückstand, welchen das rohe Fuselöl bei der Destillation über kohlens. Natron hinterlässt, mit Wasser ausgekocht, filtrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, giebt auf der Oberfläche eine Lage Fettstoff, die in Alkohol gelöst, beim Verdunsten in drei Gestalten sich zeigt. Bei schnellem Verdunsten bekommt man einen butterartigen Stoff, Monohydrat der Oenanthsäure, beim langsamen Verdunsten in einem Cylinderglase erhält man aber auch eine Lage eines klaren Oels, und unten an dieser Lage bilden sich Krystalle, letztere sind wasserfreie Oenanthsäure, das Oel ist ein Bihydrat derselben.

Die Entdeckung von Liebig und Pelouze verbreitet also auch über den Malzbranntwein Licht, wahrscheinlich wird bei allen Weingährungen Oenanthsäure-Aether gebildet. In den Franzbranntwein ist die Oenanthsäure ohne beigemischtes Oel enthalten, im Getraidespiritus aber mit dem Getraideöl verbunden.

1000 Malzbranntwein enthalten:

Oenanthsäure	0,031
Oenanthäther . .	0,009
Getraideöl . . .	0,005.

1000 Franzbranntwein enthalten:

Oenanthsäure	. . .	0,011
Oenanthäther	. . .	0,007.

(*Poggend. Annal. XLI.* 582.)

Cyanäther.

Chlorcyanäther.

Wenn man nach Aimé einen Strom trocknes Chlor in Cyanquecksilber enthaltenden absoluten Alkohol leitet, so destillirt durch die Reactionswärme eine Flüssigkeit über, die man in einer abgekühlten Röhre auffängt, die ein Gemenge von Alkohol und Aether, welcher letztere durch Wasser sich ausscheidet. Diese neue Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, spec. Gew. 1,12, kocht schon unter 50° C., brennt mit Purpurflamme, deren Dunst salpeters. Silber präcipitirt, ist löslich in Alkohol und Aether, wird durch Ammoniak unter Gasentwicklung zersetzt. Die alkoholische Auflösung zersetzt sich nach einigen Tagen und giebt eine krystallinische in Wasser lösliche Materie; durch Erhitzen mit Wasser wird er noch leichter zersetzt. Seine Zusammensetzung ist 1 At. Chlorcyan und 1 At. Aether. Das Chlorcyan wirkt hier also als eine Säure, da es mit dem Aether sich verbindet. Jod und Brom, statt des Chlors angewandt, erzeugen keine analoge Verbindungen.

Methylenätherchlorcyanat.

Holzgeist giebt unter denselben Umständen, wie oben beim Chlorcyanäther angeführt, eine analoge Verbindung, deren Dichtigkeit 1,25 ist. Sie kocht unter 50°, brennt mit rother grünumsäumter Flamme und wird durch Ammoniak und Wasser zersetzt. Die Zusammensetzung ist 1 At. Chlorcyan und 1 At. Methylen.

Die vorstehenden beiden Aetherarten haben eine grosse Aehnlichkeit mit den Chloroxycarbon-Aether, welches ihr Interesse erhöhet. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIV.* 220.)

Cyansäuremethylenäther.

Wenn nach Thomas Richardson die Dämpfe von Cyanursäure in Methylenbihydrat (Holzgeist) geleitet werden, so bilden sich darin weisse Krystalle, die in Weingeist und Holzgeist löslich sind, in Wasser in der Wärme mehr als in der Kälte, beim Erhitzen wird diese Verbindung zum Theil zersetzt, es entwickeln sich dabei Methylen und Ammoniak, und Cyanursäure bleibt zurück, durch Kali findet eine dem Cyanäther analoge Zersetzung statt. Zusammensetzung:

Kohlenstoff	6 At.	.	458,64	30,830
Wasserstoff	12 —	.	74,88	5,033
Stickstoff	4 —	.	354,08	23,801
Sauerstoff	6 —	.	600,00	40,336
			1487,60.	100.

Oder $2 (C_2 N_2 O_1) + C_2 O H_6 + 3 (H_2 O)$.

2 At. Cyansäure, 1 At. Methylenäther und 3 At. Wasser. Der Cyansäuremethylenäther ist also in seiner Zusammensetzung ganz dem von Pelouze beschriebenen Cyansäureäther analog. (*Annal. der Pharmac. XXIII.* 138.)

Aether und Fettsäuren.

Laurent hat mehre Aether mit Fettsäuren dargestellt und analysirt, wodurch zugleich auch das Atomgewicht mehrer Säuren bestimmt wurde.

Elaidsäure-Aether.

Elaidäther wird dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Th. Elaïdsäure, 1 Th. Schwefels. und 4 Th. Alkohol, wobei der überdestillirende Alkohol von Zeit zu Zeit zurückgegeben wird. Die in der Retorte zurückgebliebene ölige Schicht wird dann mit Wasser und hernach mit einer schwachen Lösung von kaust. Kali gewaschen, und endlich mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, und darauf destillirt. Der so erhaltene Elaidäther ist farblos, von 0,868 spec. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in 8 Alkohol, in Aether in allen Verhältnissen, kömmt erst über 370° C. ins Kochen, und destillirt dann unzersetzt über. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	78 At.	2980,38	77,32	77,00
Wasserstoff	76 —	474,00	12,29	12,30
Sauerstoff	4 —	400,00	10,39	10,70
		3854,00.	100.	100.

Dieses ist elaidsaurer Aether $= C_{35} H_{66} O_3 +$ Aether.

Elaidsaures Methylen.

Das *elaidsaure Methylen* wird durch elaidsaures Natron oder Elaidsäure, Holzgeist und Schwefelsäure wie der elaids. Aether dargestellt. Spec. Gew. 0,872. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	74 At.	2827,72	76,90	76,51
Wasserstoff	72 —	449,28	12,22	12,40
Sauerstoff	4 —	400,00	10,88	11,09
		3677,00.	100.	100.

Margarins. Aether.

Der *margarins. Aether* mit Margarinsäure, Alkohol und Schwefelsäure bereitet, durch Kochen mit schwacher Kalilösung und nachheriger Destillation gereinigt, ist fest, schmilzt schon in der Handwärme und krystallisirt in perlmutterglänzenden langen viers. Nadeln.

Margarins. Methylen.

Das *margarins. Methylen* wird wie der margarins. Aether bereitet, und hat wesentlich auch dieselben Eigenschaften.

Oels. Aether.

Der *ölsaure Aether* ist flüssig, farblos, sonst den vorigen ähnlich, seine Dichtigkeit 0,871. Wenn man diesen Aether mit $\frac{1}{12}$ salpeters. Quecksilber 24 Stunden stehen lässt, und dann mit einer spirituösen Auflösung von Kali verseift und mit einer Säure sättigt, so wird Elaidsäure gefällt, eben so wie freie Oelsäure und Olivenöl oder Fett dadurch in Elaidsäure verwandelt wird. Es wird also der ölsaure Aether in elaidsauren, und ölsaures Methylen in elaids. Methylen durch das salpeters. Quecksilberoxydul übergeführt.

Oelsaures Methylen.

Oelsaures Methylen wird wie die vorige Verbindung dargestellt, der es sehr ähnlich, spec. Gew. 0,879.

Allgemeine Eigenschaft.

Diese Aetherarten sind sämmtlich farblos, flüssiger und leicht schmelzbarer als die Säuren, aus welcher sie entstanden, ohnerachtet ihres hohen Siedepunktes destilliren sie unzersetzt. Bemerkenswerth ist es, dass sie durch Auflösung von Kali in Wasser nicht verseift werden, sofort aber durch eine Auflösung von Kali in Alkohol. (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 294.)

Fuselöl der Kartoffeln.

Seine Zusammensetzung und Natur.

Das Fuselöl der Kartoffeln ist nach Dumas $C_{10}\ H_{24}\ O_2$. Diese Formel entspricht 4 Vol. des Dampfs. Cahours glaubte hiernach, dass dieses Oel nach dieser Zusammensetzung in die Klasse des Alkohols und Holzgeistes gebracht werden könnte, und sich auch ausdrücken lasse $C_{10}\ H_{20} + H_4\ O_2$. Wirklich erhielt er durch Behandlung des Oels mit Schwefelsäure eine Säure, die mit Basen den schwefelweinsauren Salzen analoge Salze bildete. So wird das Barytsalz durch die Formel $BaO + SO_3 + C_{10}\ H_{20},\ H_6\ O_3$ dargestellt. Durch Jod und Phosphor liefert das Oel ebenfalls

ätherartige Stoffe. (*L'Institut.* 1837. 69. *Erdmann's Journ. XX.* 268.)

Aldehyd.

Bildung.

Wenn man Aether mit ¾ seines Volums Wasser und etwas Salpetersäure in möglichst flachen Gefässen im Sandbade kocht, so entweicht erst reiner Aether, zuletzt aber bemerkt man, nach Simon, den Augen und Nase höchst reizenden Geruch nach Aldehyd, durch Chlorwasser konnte kein Aldehyd auf diese Weise erzeugt werden, wohl aber durch concentr. Schwefels. Atmosphärische Luft muss dabei freien Zutritt haben. Werden Aether und Schwefelsäure in einem Kolben gekocht, so nimmt man keine Aldehydbildung wahr, giesst man aber das Gemisch in eine im Sandbade stehende erwärmte Schale, so zeigt sich der Geruch sogleich. (*Poggend. Annal. XLI.* 658.)

Auffindung im Holzgeist.

Im Jahr 1835 schied Scanlan aus dem Holzgeist *zwei neue Flüssigkeiten* ab, die eine ungleiche Flüchtigkeit besassen. Die flüchtigste davon stimmt nach Liebig in ihren Eigenschaften ganz mit dem Aldehyd überein, dessen Eigenschaften damals in England noch nicht bekannt waren. Die zweite Flüssigkeit ist vielleicht der von Liebig untersuchte Holzgeist oder eine Methylenverbindung.

In den Produkten der trocknen Dest. der Fette.

An diese Entdeckungen knüpfen sich auch die schönen Versuche von Hesse über die Destillationsprodukte fetter Körper, unter welchen ebenfalls Aldehyd erscheint. Indem die Bildung des Aldehyds also unter mehren Umständen erscheint, gewinnt dieser Körper ein stets höheres Interesse *). (*Annal. der Pharmac. XXI.* 148.)

Pyroxanthin.

Darstellung.

Herr Scanlan in Dublin hat unter dem Namen *Eblanin* (von Eblana Dublin) einen neuen Körper beschrieben, der ein Produkt der trocknen Dest. des Holzes ist. Gregory hat diesen Körper *Pyro-*

*) Vergl. meine Versuche über das Acrol. Br.

xanthin genannt, und denselben mit Herrn Professor Apjohn einer neuen Untersuchung unterworfen. Darstellung: Von rohem Holzgeist dest. man ohngefähr 15 $\frac{0}{0}$ ab. Das braune Dest. wird mit Kalkhydrat gesättigt, wodurch die anwesende Essigsäure neutralisirt und der färbende Stoff entfernt wird. Destillirt man nun das Ganze, so bekommt man eine farblose Flüssigkeit. Der Rückstand der Dest. (Kalk, essigs. Kalk, ein braunes Harz und das Pyroxanthin) wird mit verdünnter Chlorwasserstoffs. behandelt, und das Ungelöste mit Weingeist ausgekocht, welcher zuerst fast nur das braune Harz und später das Pyroxanthin auflöst, welches krystallisirt und durch Umkrystallisationen gereinigt wird. Es bildet lange Nadeln, ist geruchlos, in Alkohol, Aether und Essigs. löslich, in Wasser unlöslich, auch Kali- und Ammoniakflüssigkeit lösen selbst in der Siedhitze nur wenig auf, von Vitriolöl aber wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst und es scheiden sich schwarzbraune Flocken aus; mit Chlorwasserstoff giebt es eine purpurrothe Auflösung, aus der Wasser das Pyroxanthin niederschlägt. Salpeters. löst den neuen Körper ohne Gasentwicklung auf, und Wasser scheidet daraus eine braungelbe Substanz ab, die getrocknet und erhitzt unter Ausstossung rother Dämpfe verpufft; durch Salpetrichtsalpetersäure wird das Pyroxanthin unter heftiger Reaction aufgelöst und theils in die verpuffende Substanz, theils in Oxalsäure verwandelt. Durch Chlor wird es bei 80 — 100° C. angegriffen, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines schwarzbraunen harzartigen Körpers. Es schmilzt bei 144° C., sublimirt aber schon bei 144° C. Zusammensetzung:

Eigenschaften.

				Versuch
Kohlenstoff	21 At.	.	75,79	75,736
Wasserstoff	18 —	.	5,30	5,283
Sauerstoff	4 —	.	18,91	18,981
			100.	100.

Nach dieser Analyse ist das Pyroxanthin wesentlich verschieden von dem Naphtalas nach Laurent, obwohl es damit die gelbe Farbe, die Flüchtigkeit und die blaue Färbung durch Schwefels. theilt, auch lässt es sich sonst mit keinem andern der bekannten Stoffe verwechseln. (*Annalen der Pharmac. XXI.* 143.)

Formyl.

Chloroform.

Bonnet giebt folgende Darstellungsweise des Chloroforms an, wornach es sich leichter als nach den bekannten Verfahrungsarten erhalten lässt. Gleiche Theile Kalkchlorür und essigs. Kalk werden einer Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit Wasser vermengt, und die untere Schicht der Flüssigkeit ist Chloroform, welches man durch Destillation über Chlorcalcium reinigt.

Cyanoform.

Nimmt man statt des Kalkchlorürs Berlinerblau oder Quecksilber, so erhält man eine Flüssigkeit, die Bonnet für Cyanoform hielt. Man reinigt es durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium und Destilliren über diesen Körper. Es ist eine farblose ziemlich flüchtige Flüssigkeit, die stark nach Blausäure und Tabacksrauch riecht, ist neutral und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. (*L'Institut*. 1837; ferner *Erdmann's Journ*. *X*. 207; *Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 202.)

Eine umfassendere Arbeit über diese Art Verbindungen hat Bouchardat angestellt. Serullas, der zuerst die

Jodoform.

Verbindung darstellte, die man jetzt *Jodoform* nennt, nannte dieselbe *Perhydrojodure de Carbone*, nach Mitscherlich sollte darin kein Wasserstoff enthalten seyn, durch Dumas erst wurde die wahre Natur dieser Verbindung festgestellt, er zeigte, dass sie eine der Ameisensäure entsprechende Verbindung ist, in welcher der Sauerstoff durch sein Aequivalent Jod ersetzt ist. Die Formel für das Jodoform ist sonach $C_2 H_2 J_6$, über das *Protohydriodur de Carbone*, welches Serullas entdeckte, haben wir noch keine gleiche Gewissheit. Zur Darstellung des Jodoforms giebt Bouchardat folgende Methode, die weniger kostspielig ist als die frühere von Serullas. Man trägt abwechselnd unter stetem Umrühren kleine Portionen Jod und wässrige Kalilösung in Alkohol, wodurch allzugrosser Erhitzung vorgebeugt wird. Auf 1 Kilogramm. Jod sind nur 8 Unzen Alkohol erforderlich, indem sich dasselbe wegen der Bildung von Jodkalium in der schwachen alkoholischen Flüssigkeit leicht auflöst. Beim Erkalten setzt sich das Jodoform vollständig ab, welches man mit Wasser abspült, und aus kochendem Alkohol in schönen gelben Blättchen krystallisirt erhalten kann. 1 Kilogr. Jod giebt 192,52 Gramm. Jodoform. Der Rückstand kann auf Jodkalium benutzt werden. Die Theorie der hier statt findenden Zersetzung ist ziemlich verwickelt, und

Bouchardat entscheidet sich nach Auseinandersetzung mehrer anderer für folgende: $C_4 H_8 O_2 + 6 KO + J_{12} = CHJ_3 + 1\frac{1}{2} (C_2 H_2 O_3 + KO) + 4\frac{1}{2} J_2 K + 2 H_2 O$. Neben dem Jodoform wird auch ameisens. Kali gebildet. Statt Alkohol kann man auch Aether und Essigäther zur Darstellung der Jodoform anwenden. Das Aceton, welches bekanntlich Chloroform in grösserer Menge als der Alkohol liefert, giebt unter obigen Umständen kein Jodoform. Durch rothes Quecksilberoxyd wird das Jodoform unter starker Wärmentwicklung zersetzt, es bilden sich Ameisensäure, Kohlens. und Einfach- und Doppeljodquecksilber.

Medicinische Anwendung.

Die grosse Menge Jod, welche im Jodoform mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden ist, was seine Assimilation durch den thierischen Organismus erleichtert, würden dasselbe zum innerlichen Gebrauch in der Medicin empfehlen.

Chlorojodoform.

Das *Chlorojodoform* wurde ebenfalls von **Serullas** entdeckt, und von ihm *Protohydrojodure de Carbone*, später *Protojodure de Carbone* genannt. Es entsteht, wenn Chloroform mit Phosphorchlorid, oder mit den Chlorüren von Quecksilber, Blei und Zinn erwärmt wird. Gleiche Theile Doppeltchlorquecksilber und Jodoform in einer Retorte erhitzt, geben als Destillat eine dunkelrothe gefärbte Flüssigkeit, die mit Kalilösung entfärbt, und mit Schwefelsäure in Berührung gebracht wird, worin sie untersinkt und durch nochmalige Destillation rein erhalten werden kann. Sie ist dann schwach gelblich, färbt sich an der Luft rosenroth, riecht aromatisch, schmeckt süss, und ihr spec. Gew. ist 1,96. Durch concentr. Kalilösung zerfällt sie in Chlorkalium, Jodkalium und ameisensaures Kali. Zusammensetzung:

Kohlenstoff	1 At.	.	76,520	5,82
Wasserstoff	1 —	.	6,250	0,47
Chlor	2 —	.	442,650	33,67
Jod	1 —	.	789,145	60,04
			1314,565.	100.

Diese Analyse war mit Chlorjodoform angestellt, welches durch Chlorphosphor und Jodoform dargestellt war, und worin also Chlor und Jod in bestimmten Atomenverhältnissen nachzuweisen sind. Anders aber verhält es sich mit der in Schwefelsäure untersinkenden Verbindung, die man erhält, wenn Doppelt-Chlorquecksilber mit Jodoform sich zersetzt. Die Analysen zeigen zwar hier, dass man es nicht mit einem blossen Gemenge von Chloroform und Jodoform zu thun habe, sondern mit einer bestimmten Ver-

bindung, es ist darin aber kaum die Hälfte Jod enthalten, wie in der vorigen. Es scheint demnach gewiss, dass das Jod durch Chlor in veränderlichen Verhältnissen ersetzt werden kann, und das Formyl, die Base der Ameisensäure, mit 3 Atomen des electronegativen Elements Chlor oder Jod sich verbindet.

Bromojodoform.

Das *Bromojodoform* wurde ebenfalls von Serullas entdeckt, und zuerst *Hydrocarbone de Brome*, und später *Bromure de Carbone* genannt. Es entsteht durch Zusammenbringen von Brom und Jodoform. Man sollte denken, dass bei überschüssigem Brom das Jodoform in Bromoform sich verwandelte. Dies ist aber nicht so, mit der Bildung des Bromojodoforms hört die Action von neuhinzugesetztem Brom auf. Die Analyse führt zu der Formel $CHJ_2 Br$. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe bei dieser statt finden kann, wie bei der vorigen, dass nämlich beide electronegative Bestandtheile in unbestimmten Verhältnissen sich ersetzen.

Sulfoform.

Auf verschiedene Weise versuchte Bouchardat vergebens eine *Sulfoform* darzustellen. Durch Destillation von 60 rothem Schwefelquecksilber und 20 Jodoform wurde erhalten Jodquecksilber mit etwas Jodoform und eine kleine Menge einer orangegelben Flüssigkeit. Diese ist schwerer als Schwefelsäure, ölartig, in Alkohol und Aether löslich, schmeckt süsslich aromatisch und riecht schweflicht aromatisch. Durch Alkalien entstehen daraus ameisensaure Salze und Schwefelalkali. Die letzte Reaction spricht für eine Sulfoform. Die ganze Menge, die man erhielt, 100 Jodoform lieferten nur 1 der nicht gereinigten Verbindung, erlaubte keine Analyse. Auch enthielt sie noch etwas Jod, und ist vielleicht eine *Sulfojodoform*. (*Journ. der Pharmac. XXIII.* 1; *Annalen der Pharmac. XXIII.* 225.)

Camphoryl.

Produkt der Destillat. des kamphors. Kalk und Radikal der Kamphorsäure.

Wenn kamphors. Kalk der trocknen Destillation unterworfen wird, so bildet sich dabei, nach Laurent, Wasser, ein bräunliches Oel und im Rückstande bleibt kohlens. Kalk mit etwas Kohle. Wird das Oel durch Chlorcalcium getrocknet und mehrmals rectificirt, und nur die erste Hälfte gesammelt, deren Siedepunkt bei 170 bis 180° C., so erscheint es ölig, leichtflüssig,

unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich ohne Zersetzung und verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien. Seine Zusammensetzung ist:

				Versuch
Kohlenstoff	10 At.	. 382,18	80,3	80,0
Wasserstoff	7 —	. 43,68	9,4	9,7
Sauerstoff	$\frac{1}{2}$ —	. 50,00	10,5	10,3
		475,86.	100.	100.

Durch Verdopplung würde man erhalten $C_{20}\,H_{14}\,O$, welches Laurent für das Radikal der Kamphorsäure nimmt und *Camphoryl* nennt, wornach die Kamphorsäure $C_{20}\,H_{14}\,O + O_2$ (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 330.)

Jodal und Bromal.

Alkohol, mit Salpeters., Jod u. Brom.

Wenn man absoluten Alkohol mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts *Jod* und concentr. Salpetersäure mehre Tage in Berührung lässt, so bildet sich nach G. Aimé unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas und dem Verschwinden von Jod eine öligte Flüssigkeit, die man durch Dest. über kohlens. Kalk und Chlorcalcium von noch dabei befindlichem Alkohol, Salpeters. und Salpeteräther befreiet. Die Flüssigkeit, *Jodal,* fängt bei 25° C. an zu kochen und fährt so fort bis zu 115°, wobei die Zersetzung anfängt, indem Jod frei wird, und die Flüssigkeit sich roth färbt. Durch Kali verwandelt sich diese Verbindung in Jodoform, durch Schwefelsäure wird Jod daraus abgeschieden; sie riecht nach Chloral- und ist in Alkohol und Methylenhydrat löslich. Mit Wasser hingestellt, bilden sich nach einiger Zeit an der Gränze beider Flüssigkeiten kleine nadelförmige Krystalle. *Brom* bringt unter denselben Umständen analoge Erscheinungen, *Bromal,* mit Alkohol und Salpetersäure hervor, nur dass bei der Reaction Stickstoffoxydgas sich entwickelt.

Methylenhydrat mit Salpeters., Jod und Brom.

Das Methylenhydrat zeigt die Reaction mit Salpetersäure, Brom und Jod viel weniger intensiv. Erst nach geraumer Zeit bilden sich in dem Gemisch von Methylen, Salpetersäure, und Jod gelbe Krystalle, mit Brom entsteht eine schmutzige ölige Flüssigkeit. Die geringe Menge dieser Substanzen verhinderte eine genaue Untersuchung. Aimé ist geneigt, sie dem Chloral analog zu betrachten.

Chloromethylenöl.

Durch Destilliren eines Gemenges von Braunstein, Chlorwasserstoffsäure und Me-

thylenhydrat erhält man, nach Aimé, eine gelbe Flüssigkeit, die dem Chloralkoholöl analog ist, durch Waschen mit Wasser wird sie farblos, sie besitzt einen unangenehmen Geruch, schmeckt sauer und brennt nicht. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIV.* 217.).

Schwefelsäure mit organischen Stoffen.

Natur dieser Säuren.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Körpern können nach Berzelius unter zweierlei Gesichtspunkte gebracht werden. In der einen Art ist der organische Körper Basis, wie die Weinschwefelsäure, die zweifach schwefels. Aethyloxyd ist, und mit andern Basen Doppelsalze giebt. In der andern Art ist er es nicht, wie in der Benzoeschwefelsäure.

Die Verschiedenheit in ihren Charakteren besteht darin, 1) dass in den Säuren der letztern Art die Säure eben so viel Basis sättigt, als wenn sie keinen organischen Stoff aufgenommen hätte, und 2) dass der organische Körper *nicht* von andern Basen abgeschieden werden kann, wie es bei den Säuren der ersten Art der Fall ist. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 69.)

Naphtalinunterschwefelsäure.

Die Naphtalinschwefelsäure ist nach Berzelius *Naphtalinunterschwefelsäure.* Kocht man das Kalisalz mit Kalkhydrat, so wird keine Spur von Naphtalin abgeschieden. Wird es aber bei einer gewissen Temp. damit geschmolzen, dann in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure versetzt, so entwickelt sich Schweflichtsäure. Wird das Barytsalz bis 160° erhitzt, so sublimirt sich viel Naphtalin. Der Rückstand ist in Wasser löslich und nicht sauer. Wären hier $2 SO_3$ statt $S_2 O_5$, so würde viel von dem einen SO_3 frei geworden seyn. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 70.)

Isäthionsäure.

Aetherunterschwefelsäure.

Berzelius bemerkt, dass die Isäthionsäure wahrscheinlich aus Aether und Unterschwefelsäure bestehe, dass aber das Aethyloxyd nicht als Basis, sondern wie bei der Benzoeschwefelsäure in einem von der Säure nicht abscheidbaren Zustande darin enthalten.

Bildung.

Eine interessante Bildung dieser Säure beobachtete Regnault. Er brachte wasser-

freie Schwefelsäure und ölbildendes Gas, frei von Aether und Alkoholdampf, in einem passenden Apparate mit einander zusammen; unter starker Wärmeentwicklung entstand eine weisse krystallinische Materie, die in Wasser aufgelöst, mit kohlens. Baryt gesättigt, ein von dem gewöhnlichen weinschwefels. Baryt verschiedenes Salz lieferte, welches isäthionsaurer (ätherunterschwefelsaurer) Baryt ($2SO_3 + C_4H_{10}O + BaO$ oder $S_2O_5 + C_4H_8O + H_2O + BaO$). Auch das Kali- und Kupfersalz zeigten sich mit den gleichen ätherunterschwefels. Salzen identisch.

Regnault führt an, dass bei der Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas kein Nebenprodukt auch keine wässrige Schwefelsäure entstehen, so dass also eine einfache Verbindung zwischen dem ölbildenden Gase und der wasserfreien Säure statt gefunden habe, und keine Reaction, wie bei der Bildung der Naphtalinschwefelsäure und Benzoeschwefelsäure vorkömmt, wo immer wasserhaltige Schwefelsäure sich bildet.

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich also direkt mit Doppeltkohlenwasserstoff zu der Verbindung $C_4H_8 + 2SO_3$, bei ihrer Auflösung in Wasser aber nimmt sie 1 At. Wasser auf und wird zu Isäthionsäure. $C_4H_8 + 2SO_3 + H_2O = C_4H_{10}O + 2SO_3$. Sie hat hierbei ihre Natur sehr verändert, während sie vorher beständig war, ist sie nun leicht zersetzbar geworden. Regnault bemerkt ferner: Die Isäthionsäure müsste man demnach als eine Verbindung von Aethyloxyd mit Schwefelsäure betrachten, und sie wird dann der Schwefelweinsäure völlig isomerisch; während Liebig bewogen wurde, sie als eine Verbindung der Unterschwefelsäure mit Aether zu betrachten, der 2 Atom Wasserstoff verloren hat, die Reaction nämlich, welche diese Säure mittelst des Aethers und der wasserfreien Säure erzeugt, würde seyn: $C_4H_{10}O + 2SO_3 = C_4H_8O + S_2O_5 + H_2O$. Sie würde dann der ähnlich seyn, welche die Naphtalinschwefelsäure und Benzoeschwefelsäure erzeugt, es würde aber der Unterschied sich ergeben, dass bei der letzten das gebildete Atom Wasser entfernt wird, während bei den isäthionsauren Salzen das 1 Atom Wasser in der Zusammensetzung der Salze zurückbleibt, aber in welchem Zustande? Als Krystallwasser kann es nicht seyn, denn das isäthions. Kali kann über 300° erhitzt werden, ohne dass es Wasser ausgiebt. Diese Erklärung lässt sich auch nicht auf die Isäthionsäure durch ölbildendes Gas und wasserfreie Schwefelsäure erzeugt anwenden. In diesem Fall müsste man die Reaction annehmen:

$C_4 H_8 + 2 SO_3 = C_4 H_8 O + S_2 O_5$. (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 98.)

Althionsäure.

Ausser der Isäthionsäure und Aethionsäure (nach Magnus), giebt es noch eine andre Säure, die mit der Schwefelweinsäure isomer ist, und die von Regnault dargestellt und Althionsäure genannt worden ist. Zur Darstellung derselben wandte er die Rückstände von der Bereitung des ölbildenden Gases aus 1 Alkohol und 6 Schwefels. an, die mit Wasser vermischt und mit Kalkmilch gesättigt wurden. Aus der vom Niederschlage filtrirten Flüssigkeit wurde der Kalk durch Oxalsäure gefällt, die saure Auflösung mit Barythydrat neutralisirt, der Ueberschuss von Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, und die Auflösung verdunstet, bei sehr mässiger Wärme, besser in der Leere, weil sich das Salz sonst zersetzt, wie der schwefelweinsaure Baryt. Das Salz ist löslicher als dieser, krystallisirt schwierig, bildet meistens feinstrahlige Prismen. Zusammensetzung:

Darstellung.

			Versuch
1 At. Baryt	956,9	39,42	39,35
2 — Schwefelsäure	1002,3	41,92	41,18
10 — Wasserstoff	62,4	2,58	2,87
4 — Kohlenstoff	305,6	12,59	12,78
1 — Sauerstoff	100,0	4,12	3,82
	2427,2.	100.	100.

Der Unterschied in den physischen Eigenschaften der althionsauren und isäthionsauren Salze zeigt sich ferner darin, dass der *althions. Kalk* unkrystallisirbar ist, das *althions. Kupfer* blassgrün und in dünnen rhombischen Blättern krystallisirt, deren spitzer Winkel ohngefähr 60°, das schwefelweins. Kupfer ist dagegen blau und krystallisirt in fast rechtwinklichten Blättchen. Das *althions. Ammoniak* krystallisirt in kleinen unbestimmten Blättchen. Es ist wahrscheinlich, dass die Althionsäure, die von Sertürner beschriebene, zweite Schwefelweinsäure ist. (*Annal. de Chim. et de Phys. LXV.* 107.)

Chlor- und Aetherflüssigkeiten.

Laurent hat über die Wirkung des Chlors auf ätherartige Flüssigkeiten Versuche angestellt.

Flüssigkeit der holländischen Chemiker.

Durch die Flüssigkeit der holländischen Chemiker wurde in einem Liebigschen Kugelapparat ein Strom trocknen Chlorgases geleitet. Es entwickelte sich fortdauernd Wasserstoffgas, erst nach mehren Tagen ununterbrochenes Reaction zeigten sich einige krystallinische Blättchen, um nun das Produkt und die Bildung derselben zu untersuchen, wurde die Flüssigkeit einigemal destillirt, um den Rückhalt von Chlor und Salzsäure daraus zu entfernen. Die Flüssigkeit ist farblos, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich aromatisch, brennt mit grüner russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Mit Kali erhitzt, entsteht eine sehr heftige Reaction unter Temperaturerhöhung, und es entwickelt sich ein äusserst starker penetranter Geruch. Die Zusammensetzung ist:

				Versuch
Kohlenstoff	4 At.	305,72	14,55	14,30
Wasserstoff	4 —	25,00	1,18	1,30
Chlor .	8 —	1770,56	84,27	84,40
		2101,28.	100.	100.

Diese Formel ist die des chlorwasserstoffs. Chloräthers $= C_4\ H_2\ Cl_6 + H_2\ Cl_2$. Da die holländische Flüssigkeit $C_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$, so sind also 4 At. Wasserstoff in diesem Radikal durch 4 At. Chlor ersetzt.

Es ist oben schon der Wirkung des Kali gedacht; um das Produkt der Zersetzung unverändert zu erhalten, wurde die Verbindung mit Kaliauflösung in Alkohol gekocht, und dann mit Wasser vermischt, wodurch sich ein Oel absonderte von demselben starken Geruch wie oben beim festen Kali. Dieses Oel ist farblos, schwerer als Wasser und löslich in Alkohol und Aether, und muss als die Basis der obigen Verbindung, als Chloräther is, betrachtet werden $= C_8\ H_2\ Cl_6$. Die oben erwähnten Krystalle, welche bei der endlichen Einwirkung von Chlor auf die holländische Flüssigkeit entstehen, verhalten sich wie Chlorkohlenstoff.

Durch Einwirkung des Clors auf Doppeltkohlenwasserstoff erhält man also nach und nach die holländische Flüssigkeit, chlorwasserstoffs. Chloräther is und endlich Chlorkohlenstoff.

Essigsaures Methylen.

In essigsaures Methylen liess Laurent so lange Chlorgas strömen, bis keine Chlorwasserstoffsäure sich mehr entwickelte. Die Flüssigkeit wurde dann durch Rectification gereinigt. Sie ist farblos, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, sie siedet bei 145°. Durch

Kalilösung wird sie braun und entwickelt einen stechenden Geruch, es bildet sich zugleich ein eigenthümliches Oel, und die Kalilösung enthält Chlorkalium, und wie es scheint auch ameisensaures Kali. Die Zusammensetzung ist:

				Versuch
Kohlenstoff	6 At.	458,52	20,6	20,5
Wasserstoff	6 —	37,40	1,7	1,7
Chlor .	6 —	1328,00	59,7	62,1
Sauerstoff	4 —	400,00	18,0	15,7
		2223,92.	100.	100.

Diese Formel lässt sich auch schreiben: $C_4 H_2 Cl_4 O_3 + C_2 H_2 Cl_2 + H_2 O$, und L. glaubt darin eine Stütze zu seiner Ansicht über das Chloral zu sehen, was er als *Chloracetate de Chlorure de carbone* betrachtet. Sie ist dem essigs. Methylen analog und zeigt, dass in diesem 4 Atome Wasserstoff der Essigsäure entzogen, und durch 4 Atome Chlor ersetzt sind, und dass das Methylen 2 At. Wasserstoff verloren und dafür 2 At. Chlor aufgenommen hat. Ist die obige Formel genau, die Analyse hat 2 Procent Chlor mehr gegeben, und liess sich für den Augenblick nicht wiederholen, so würde die Verbindung als *Chloroacetat von Chloromethylas* anzusehen seyn, einstweilen nennt sie Laurent *Chloryl*, ein Name, der nichts weiter bedeuten soll.

Chloral.

Wenn das Chloryl mit Kali behandelt wird, so erhält man, wie oben bemerkt, einen öligen Körper, er ist schwerer als Wasser, in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser, destillirt ohne Veränderung und wird von Kali nicht angegriffen. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	2 At.	152,86	25,14	25,9
Wasserstoff	2 —	12,43	2,05	2,9
Chlor .	2 —	442,64	72,81	71,2
		607,98.	100.	100.

Dieses würde das im Chloryl angenommene Radikal Chloromethylas seyn. (*Annales de Chim. et de Phys. LXIII.* 377.)

Ethal.

Das Ethal ist von Dumas u. Peligot einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden. Die Versuche von Chevreul über die Saponifikation des Wallraths haben gezeigt, dass

dabei ein neutraler Körper sich absondert, dessen Zusammensetzung durch Doppelkohlenwasserstoff und Wasser, wie Alkohol und Aether (nach Ansicht von Dumas) sich vorstellen lässt, woher der Name Ethal, (oder für uns vielmehr Aethal (von den Anfangssylben von Aether und Alkohol.)

Darstellung.

Das reine Ethal wurde dargestellt durch Verseifen von Wallrath, Zersetzen der Seife durch Salzsäure und Sättigen der fetten Säuren mit Baryt. Die Barytsalze, mit den Ethal vermischt, wurden mit Alkohol behandelt, welcher das Ethal aufnimmt, was man durch Verdunsten der Lösung erhält, und allenfalls noch durch Auflösen in Aether von einer Spur Barytsalz befreiet.

Rasch und in grosser Menge kann man das Ethal bereiten, wenn man 2 Wallrath schmelzt, nun 1 Kalihydrat in Stücken dazu rührt, die Seife nachher mit Wasser behandelt, mit Salzsäure zersetzt, die Masse dann mit Kalkhydrat behandelt und aus dem Gemenge der Kalkseifen mit Ethal letztes mit Alkohol auszieht.

Die Analyse des reinen Ethals bestätigt genau die Formel nach Chevreul's Analyse: $C_{16}\ H_{34}\ O = 1536{,}7$.

Um diese Formel mit dem Alkohol vergleichbar zu machen, muss man sie verdoppeln, damit sie 2 At. O einschliesst, $C_{32}\ H_{65}\ O_2$, oder $C_{32}\ H_{64} + H_4\ O_2$.

Um aus dem Ethal einen $C_{32}\ H_{64}$ entsprechenden Doppelkohlenwasserstoff abzuscheiden, und das dem Aether korrespondirende Monohydrat $C_{32}\ H_{64} + H_2\ O$, lässt sich keine Schwefelsäure anwenden, weil das Ethal verkohlt. Die Phosphorsäure aber leistet hier Genüge. Wenn man

Ceten.

das Ethal mehrmals mit *reiner* gepülverter Phosphorsäure dest., so erhält man einen öligen Körper, der weit flüchtiger ist als das Ethal, und den D. u. P. *Ceten* nennen. Die Analyse dieser Substanz ergab:

Kohlenstoff	. . .	85,3
Wasserstoff	. . .	14,1.

Dieses stimmt ganz mit der Formel für das ölbildende Gas und das Methylen, oder vielmehr mit der Formel $C_{32}\ H_{64}$, was den Beweis liefert für die Existenz eines mit dem ölbildenden Gase isomerischen Kohlenwasserstoffs, der aber in einem verschiedenen Verdichtungszustande sich befindet. Nach der Dichtigkeit seines Dampfes muss man ihn ansehen als aus 16 Vol. Kohlenstoff und 16 Vol. Wasserstoff bestehend, zu 1 Vol. verdichtet, so dass jedes Atom 4 Volume entspricht, ganz so wie man es beim Methylen, ölbildendem Gas, Naphtalin, der Basis des künstl. Kamphers u. s. w. gefunden. Die Dichtigkeit des Dampfs ist 7,846, also 16mal

grösser als die des Methylens, und 8mal grösser als die des ölbildenden Gases.

Das Ceten ist eine farblose, ölige, Papier fleckende, bei 275° kochende und unverändert destillirende Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, ohne Reaction auf Pigmente, und brennt angezündet mit weisser sehr reiner Flamme.

Cetinschwefelsäure.

Obwohl es nicht gelang, dass dem Aether entsprechende Monohydrat des Cetens zu isoliren, so wurde dasselbe doch gebildet in einer der Weinschwefelsäure entsprechenden *Cetinschwefelsäure.* Ethal wird mit gewöhnlicher Schwefels. im Wasserbade erhitzt, die Masse dann in Alkohol aufgelöst und mit einer Auflösung von Kali in Alkohol gesättigt, wodurch schwefels. Kali sich abscheidet und cetinschwefels. Kali sich auflöst. Die Auflösung wird verdunstet und krystallisirt, und die Krystalle in absol. Alkohol aufgelöst, um die letzten Spuren von schwefels. Kalizu entfernen, worauf man wieder krystallisiren lässt; endlich behandelt man diese zuletzt erhaltenen Krystalle mit Aether, welcher den Rückhalt von Aethal davon wegnimmt..

Das Salz bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, und besteht aus:

				Versuch
Kohlenstoff	32 At.	2448	53,7	53,1
Wasserstoff	66 —	412	9,0	9,1
schwefels. Kali	1 —	1090	23,9	24,0
Schwefelsäure	1 —	501	11,0	11,7
Sauerstoff	1 —	100	2,4	2,1
		4551.	100.	100.

Nachdem Dumas und Peligot die dem Alkohol, dem Doppeltkohlenwasserstoff und der Schwefelweinsäure entsprechenden Verbindungen erhalten, versuchten sie noch eine Verbindung aus der Klasse der wasserleeren Aether, der mit Wasserstoffsäuren entstehenden, darzustellen.

Cetenchlorhydrat.

Gleiche Volume Ethal und Phosphorchlorid werden in einer Retorte zusammengeschmolzen, beim Kochen entwickelt sich viel Salzsäure, dann Phosphorchlorür, dann wieder Chlorid, endlich *Cetenchlorhydrat.* In der Retorte bleibt Phosphors., wahrscheinlich mit Cetinphosphorsäure zurück. Das Destillat wird mit Wasser behandelt, wodurch das Phosphorchlorür zerstört wird, und das ölige Produkt einigemal mit Wasser gekocht, und um die letzten Spuren Chlorwasserstoff daraus zu entfernen, über gebrannten Kalk destillirt. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	32 At.	2448	74,1	73,67
Wasserstoff	66 —	412	12,4	12,32
Chlor	2 —	442	13,5	13,70
		3302.	100.	100.

Walrath.

Nach dem Vorstehenden werden wir auch über die Natur des Walraths uns eine geeignete Vorstellung machen, wenn wir dabei Chevreul's schöne Analyse zu Grunde legen, wornach die Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff . . .	81,6
Wasserstoff . . .	12,8
Sauerstoff . . .	5,6
	100.

Wenn diese Zusammensetzung durch die Formel C_{236} H_{445} O_{14} dargestellt wird, so wird man wohl über eine so complicirte Formel sich wundern können, und es bedarf Gründe, sie zu beweisen, die nicht von der elementaren Zusammensetzung, sondern von den näheren Bestandtheilen des Walraths herzunehmen sind. Es beruhet diese Formel darauf, dass der Walrath als ein Aether mit 2 Säuren oder als eine Verbindung von margarins. und ölsaurem Ceten sich betrachten lässt, nach folgender Formel: 2 (C_{35} H_{56} O_3, C_{32} H_{64}, H_2 O) + C_{70} H_{117} O_5, C_{32} H_{64}, H_2 O). Durch die Saponifikation gehen daraus hervor Hydrate der Säuren und Ethal durch Wasserbindung, in folgenden Verhältnissen:

2 At. Margarins.	6768	+	2 At. Wasser	225
1 — Oelsäure	6587	+	2 — Wasser	225
3 — Ceten	8544			
3 — Wasser	337	+	3 — Wasser	337
	22236.			787.

Bei der Saponifikation des Walraths treten keine andern Produkte auf, er besteht sonach aus 2 At. margarins. Ceten und 1 At. öls. Ceten. (*Annales de Chim. et de Phys. XLII.* 1.)

Naphtalin.

Naphtalinschwefelsäure.

Faraday zeigte 1826, dass aus der Wirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin zwei verschiedene Säuren hervorgehen, die mit Baryt zwei verschiedene auflösliche Salze geben, welche Salze aber wesentlich dieselbe Zusammensetzung haben, nämlich

1 At. Baryt, 2 At. Schwefelsäure, 20 At. Kohlenstoff, 16 At. Wasserstoff. Liebig nnd Wöhler fanden, dass bei Behandlung von Naphtalin mit *wasserfreier* Schwefelsäure nur eine der von Faraday aufgefundenen Säuren sich bildet, die welche den auflöslichen naphtalinschwefels. Baryt giebt.

Eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand hat Regnault unternommen (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 87.) Naphtalin mit 2 Th. gewöhnlicher concentr. Schwefels. mehre Stunden bei 70 bis 80° digerirt, giebt eine rothe Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt filtrirt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt wurde. Das Ganze wurde mit Wasser gekocht, heiss filtrirt und aus der Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten Krystalle ab, der ungelöste Rückstand würde nochmals mit Wasser ausgekocht, dieses gab noch wenige, den vorigen ähnliche Krystalle. Das weniger auflösliche Salz nach Faraday fand sich nicht.

Salze.

Der *naphtalinschwefels. Baryt* bildet im reinen Zustande kleine krystallinis. Büschel, ist sehr hygroskopisch. 100 Wasser von 15° C. lösen 1,13, 100 Wasser von 100° 4,76 dieses Salzes.

Die Analyse führt zu der Formel: $S_2\,O_5\,C_{20}\,H_{14}\,BaO + H_2\,O$, welches giebt:

1 At. Baryt . .	956,9	27,53	
2 — Schwefel . .	402,3	11,58	
4 — Sauerstoff . .	500,0	14,40	
20 — Kohlenstoff .	1528,7	43,98	
14 — Wasserstoff .	87,4	2,51	
	3475,3	100	96,85
1 — Wasser . .	112,4		3,15
	3587,7.		100.

Reaction.

Die gewöhnliche Schwefelsäure hat auf das Naphtalin also eine ähnliche Reaction, als die wasserfreie Schwefelsäure auf Benzin ausübt. Das Naphtalin verliert 2 At. Wasserstoff, die sich mit 1 At. Sauerstoff der Schwefels. zu Wasser verbinden, und das auf diese Weise veränderte Naphtalin verbindet sich mit der Unterschwefelsäure zu Naphtalinschwefelsäure.

Die *naphtalinschwefels. Salze* werden leicht durch Sättigen der Säure mit den kohlens. Salzen erhalten.

Das *Bleisalz* krystallisirt noch weniger regelmässig als das Barytsalz, beim Erhitzen blähet es sich sehr auf, es besteht aus 1 At. Base und 1 At. Säure. Durch Kochen dieses Salzes mit Bleioxyd entstehen mehrere basische Salze, wovon eines 2, das andere 4 Atome Base auf 1 At. Säure enthält.

Das *Kupfersalz* krystallisirt in grünlichen Filtern, es enthält kein Krystallwasser.

Das *Silbersalz* bildet glimmerartige Flocken und löst sich bei 20° schon in 11 Th. Wasser. Nach Faraday soll die Auflösung dieses Salzes durch langes Kochen sich zersetzen, Regnault fand dieses nicht.

Das *Kalisalz* bildet kleine weisse glänzende Flittern und enthält 1 At. Krystallwasser.

Darstellung der Säure.

Die Naphtalinschwefels. wird durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht, weniger in Aether löslich. Beim Verdunsten der Auflösung gerinnt sie zu einer unregelmässigen krystallinischen Masse. Sie schmeckt sauer zusammenziehend metallisch, schmilzt zwischen 85-90°, bei 120° wird sie schwarz und entwickelt einen Geruch nach Naphtalin, und hinterlässt endlich eine voluminöse glänzende Kohle.

Die in der Leere getrocknete Säure besteht aus:

20 At.	Wasserstoff	124,8
20 —	Kohlenstoff	1528,7
2 —	Schwefel	402,3
8 —	Sauerstoff	800,0
		2855,8.

Sie enthält also in diesem Zustande noch 3 Atome Wasser. Es ist zweifelhaft, ob man sie wasserfrei erhalten kann, da sie sich beim Erhitzen schon schwärzt, ehe sich die 3 Atome Wasser abgesondert haben.

Naphtalin u. concentr. Schwefels.

Die Wirkung der wasserfreien Säure auf das Naphtalin ist complicirter als die der concentrirten. Es findet dabei eine grössere Temperaturerhöhung statt, weshalb man das Gefäss abkühlen muss, um die sonst eintretende Verkohlung zu verhindern. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich Naphtalin und eine eigenthümliche unlösliche Substanz ab. Die Auflösung mit kohlens. Baryt behandelt, giebt ein weisses krystallinisches Salz, das für das gewöhnliche naphtalinschwefels. Barytsalz erkannt wurde. Die Mutterlaugen setzen aber darnach ein anderes leichter lösliches Salz ab, das nicht krystallisirt, sondern in Krusten erscheint, und noch näher zu untersuchen ist. (*Annales de Chim. et de Phys. LXV.* 98.)

Phen.

Darstellung von Chlorophenasen- u. Chlorophenisensäure.

Durch das von Steinkohlentheer abdestillirte gelbliche Oel leitete Laurent einen Tag lang Chlorgas, worauf das Oel einer Kälte von 10° ausgesetzt wurde, wodurch es Naphthalin absetzte. Es wurde nach Absonderung desselben in das Oel noch 2 Tage lang Chlorgas geleitet, wornach es sich verdickt hatte und nach Erkalten chlorwasserstoffs. Chlornaphtales absetzte. Das Oel wurde nun destillirt, wobei es sich sehr aufblähete und Salzsäure entwickelte, und das Destillat mit concentr. Schwefels. vermischt so lange als sich noch salzs. Dämpfe entwickelten. Das von der rothgefärbten, durch Alkali eine unerträglich riechende Materie absetzenden, Schwefels. getrennte Oel wurde in einem Ballon mit Ammoniak behandelt, wodurch es unter schwacher Temperaturerhöhung zu einer halbfesten weisslichen Materie überging, die mit Wasser ausgekocht ein braunes Oel zurückliess, das durch Dest. gereinigt sich wie Chloronaphthalos verhielt. Die wässrige Auflösung ist ein Gemisch von *chlorophenesen*- und *chlorophenisins*. Ammoniak, von einem röthlichen Farbstoff begleitet. Zu der Flüssigkeit setzte Laurent sehr verdünnte Salpetersäure, bis sie sich schwach trübte, es setzte sich ein bräunlicher Niederschlag ab, von welchem die Flüssigkeit abfiltrirt und nun durch Ueberschuss von Salpeters. zersetzt wurde. Der weisse krystallinisch geronnene Niederschlag, welcher sich dadurch bildet, wird gesammelt und destillirt und man bekommt in dem Destillat ein Gemisch von Chlorophenesen- und Chlorophenisinsäure; durch Kochen mit kohlens. Natron löst sich die feste Chlorophenisinsäure auf und die Chlorophenesensäure bleibt zurück.

Chlorophenisinsäure.

Die *Chlorophenisinsäure* wird aus der Natronverbindung durch Salpetersäure abgeschieden und durch Dest. gereinigt. Sie ist weiss, fest, hat einen anhaltenden charakteristischen Geruch, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. In mit wenig Weingeist gemischtem Wasser löst sie sich beim Erhitzen auf und scheidet sich beim Erkalten in rhombischen Prismen ab. Sie schmilzt bei 44° und kocht bei 250°. Durch Salpeters. wird sie beim Kochen zersetzt und ein neues krystallis. flüchtiges Produkt gebildet. Die Zusammensetzung der Säure ist:

				Versuch
Kohlenstoff	24 At. *)	917,16	35,34	36,25
Wasserstoff	8 —	50,00	1,93	1,80
Chlor	6 —	1327,95	51,17	50,00
Sauerstoff	3 —	300,00	11,56	11,95
		2595,11.	100.	100.

Die Säure in den Salzen ist $C_{24} H_6 Cl_6 O_2 = 2482{,}40$. Die dest. Säure enthält 1 At. Wasser, ihre Formel ist also $C_{24} H_6 Cl_6 O_2 + H_2 O$.

Bildung. Ueber die Entstehung der Chlorophenisinsäure bemerkt Laurent: „Nach meiner Theorie werden alle Säuren durch ein abgeleitetes Radikal repräsentirt, welches mit Sauerstoff in Ueberschuss verbunden ist, und um das Grundradikal aufzufinden, muss man die vertretenden Körper durch ihr Aequivalent Wasserstoff ersetzen. Da die Chlorophenisinsäure nur 2 At. Sauerstoff enthält, so giebt es auch nur zwei Darstellungsweisen ihrer rationellen Formel, nämlich:

1) $C_{24} H_6 Cl_6 O + O$ abgeleitet von $C_{24} H_{14}$,
2) $C_{24} H_6 Cl_6 + O_2$ abgeleitet von $C_{24} H_{12}$.

Nun giebt das erste Radikal das Verhältniss von 12:7 und das zweite das von 2:1. Dieses letzte einfachere annehmend, muss im Theer ein Radikal $C_{24} H_{12}$ bestehen. Dieses wäre nichts anders als Benzin. Existirt in dem Theer ein Benzinhydrat oder ein *Theergeist*, analog dem *Holzgeist* oder *Weingeist*, welches die Formel $C_{24} H_{12} + H_4 O_2$ hat, so würde bei Einwirkung des Chlors auf dieses Hydrat demselben H_4 des Wassers ohne Substitution entzogen, und $H, \ldots . H_{12}$ des Radikals mit Substitution; die 2 At. Sauerstoff müssen zur Säuerung übrig bleiben. Man erhält so eine Reihe von Säuren, deren allgemeine Formel $C_{24} (H, Cl)_{12} + O_2$ seyn wird, d. h. das Verhältniss der Atome des Wasserstoffs zu denen des Chlors mag seyn wie es will, so wird ihre Summe 12 seyn. Die Chlorophenisinsäure ist in diesem Fall, und folgende Gleichung zeigt ihre Bildung: $(C_{24} H_{12} + H_4 O_2) + Cl_{16} = (C_{24} H_6 Cl_6 + O_2) + H_{10} Cl_{10}$, welche letztere sich entwickelt.

Chlorophenesensäure. Die Chlorophenesensäure durch Dest. gereinigt, ist ölartig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leichtlöslich. Durch Ammoniak gerinnt sie zu einer krystallinischen Substanz,

*) Es ist in diesem Artikel, der folgenden Zusammensetzungsverhältnisse wegen, die Zahl der franz. Chemiker für das Atom des C. beibehalten.

die an der Luft das Ammoniak verliert und wieder ölartig wird. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	24 At.	917,16	42,33
Wasserstoff	10 —	62,50	2,88
Chlor	4 —	885,28	40,89
Sauerstoff	3 —	300,00	13,88
		2664,94.	100.

Die Formel der ölartigen Säure zeigt, dass das Chlor, indem es auf den Theer einwirkt, sie vor der festen Säure bildet, und dass sie durch Ueberschuss von Chlor in letztere umgewandelt wird. Es ist klar, dass wenn man der Chlorophenisinsäure 2 At. Chlor entziehen und diese durch 2 At. Wasserstoff ersetzen könnte, Chlorophenesensäure daraus wieder entstehen müsste.

Chlorophenis.

Im Chlorbenzon und in der Chlorophenisinsäure nimmt Laurent dasselbe Radikal an. Er stellt in seiner Theorie den Satz auf: „Ist das Chlor nicht in dem Radikal selbst enthalten, so wird man es durch Kali entziehen können, ist es aber in dem Radikal selbst, so wird dieses nicht der Fall seyn. Da nun für das Chlorbenzon Laurent die Formel C_{24} H_6 Cl_6 + H_6 Cl_6 annimmt, so müsste man durch Kali H_6 Cl_6 entziehen, um das Radikal C_{24} H_6 Cl_6 zu erhalten. Dieses bestätigte sich durch den Versuch. Für das Chlorbenzin und für Chlorophenisinsäure nimmt L. also das Radikal C_{24} H_6 Cl_6 an, und nennt dieses *Chlorophenis*. Das Grundradikal der in Rede stehenden Säuren aber *Phen* (v. φαίνω, leuchte), da sich das Benzin in dem Leuchtgase findet. „Den Namen Benzin" bemerkt Laurent weiter „habe ich deswegen verworfen, weil ich dafür halte, dass jeder Kohlenwasserstoff einen besondern unabhängigen Namen tragen müsse, und weil es unmöglich ist, die Benennungen von Benzin abzuleiten, ohne sie mit den zahlreichen Verbindungen des Benzoyls zu verwechseln. Bei der Bildung der von Phen abgeleiteten Namen befolgte ich die von mir für die Naphthalinverbindungen vorgeschlagene Nomenklatur, d. h. wenn in dem Radikal ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Sauerstoff, Chlor u. s. w. vertreten wird, so endigt sich der Name der Verbindung in *a*, werden 2, 3, 4, 5 Aequivalente Wasserstoff vertreten, so endigt er sich auf *e*, *i*, *o*, *u*. (*Annales de Chem. et de Phys. LXIII.* 27.; *Annal. der Pharmacie. XXIII.* 64.)

Ampelin.

Schieferöl.

Die bituminösen Schiefer geben durch trockne Dest. ein Oel, welches von Laurent

untersucht worden ist. Wird dieses Oel einer Destillation unterworfen, so fängt es bei 100° C. an zu sieden, und sein Siedepunkt steigt nach und nach über 300°. Wenn man die Produkte rectificirt, und von 20 zu 20° mit dem steigenden Siedepunkt abnimmt, so erhält man doch durch Rectifikationen daraus kein Oel von constantem Siedepunkte. Die Oele, welche bei 80 bis 85 und 120 - 125 sieden, haben beide die Zusammensetzung der Naphta, Doppeltkohlenwasserstoff, 86 C, 14 O. Das bei 169° siedende verhält sich

Eupion.

ganz wie Eupion, seiner Zusammensetzung wie seinen Eigenschaften nach. Das Eupion existirt also in dem Oele der Schiefer, und seine Zusammensetzung zeigt, dass es wahrscheinlich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff isomerisch ist, wie auch die andern Schieferöle dieselbe Zusammensetzung haben.

Ampelinsäure.

Werden die Oele, deren Siedepunkt zwischen 80 bis 150° C. liegt, in einer Retorte mit concentr. Schwefels. erhitzt, so setzt die Auflösung beim Erkalten weisse Flocken ab, die man durch Auswaschen und Destillation reinigt. Man erhält so eine farb- und geruchlose, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem schwerlösliche Säure, die in Alkohol und Aether sich leicht löst, Lackmus röthet, bei 260° C. schmilzt und dann in kleinen mikroskopischen Nadeln sublimirt. Mit Alkalien giebt sie leichtlösliche Salze. L. nennt sie *Ampelinsäure.*

Ampelin.

Wird das Schieferöl, dessen Siedepunkt zwischen 200 und 280° C. liegt, wiederholt mit concentr. Schwefels. geschüttelt, darauf mit $\frac{1}{20}$ seines Volums Aetzlauge einen Tag lang hingestellt, so bekommt man zwei Schichten in der Flüssigkeit, wovon die untere wässrige mehr beträgt als die Aetzlauge. Wird diese untere Flüssigkeit abgesondert und mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich ein Oel daraus ab, welches abgesondert, mit 10 - 20 Wasser erhitzt, sich auflöst. Giesst man dann in die Auflösung einige Tropfen Schwefelsäure, so wird das Ampelin frei und kömmt an die Oberfläche. Es gleicht einem flüssigen Oele, ist auflöslich in Alkohol und Aether, bei — 20° wird es noch nicht fest. In Wasser löst es sich in allen Verhältnissen, aber Schwefels. wie Salpeters. scheiden es sogleich daraus ab. Durch Erhitzen mit Salpeters. wird es in eine klebrige Substanz und Oxals. verwandelt. Alkalien trüben die wässrige Auflösung, aber durch Erwärmen wird sie wieder klar. L. nennt diese Substanz *Ampelin.* Es weicht in seinen Eigenschaften von allen bekannten Körpern ab, nähert sich jedoch am meisten dem Kreosot.

Da manche bituminöse Schiefer 15-20 % Schieferöl geben, so liesse sich das Schieferöl zur Bereitung von Leuchtgas anwenden, denn es enthält keinen Sauerstoff und ist in seiner Zusammensetzung dem Doppeltkohlenwasserstoff gleich. Auch enthält es eine beträchtliche Menge Paraffin, das man daraus leicht gewinnen kann. (*Annales de Chim. Mai* 1837. *Erdmann's Journ. XI.* 418.)

Kautschèn, Heveen.

Produkte der trocknen Destillation des Kautschuks.

Beale und Enderby in London unterwarfen bekanntlich das Kautschuk im Grossen einer trocknen Destillation, und erhielten unter den Produkten derselben auch ein durch seine Flüchtigkeit und Leichtigkeit sehr merkwürdiges Oel, welches die Eigenschaft besitzt, den Kautschuk aufzulösen und dadurch eine vielfache Anwendung gefunden hat. Ure, Faraday, Dumas, Liebig, Gregory (S. d. Zeitschr. 2 R. X. 64.), Himly, Trommsdorff, John, Dalton (*The Lond. and Edinb. Phil. Magaz. Decbr.* 1836, *Erdmann's Journ. X.* 120.) u. a. beschäftigten sich mit der Untersuchung dieser Flüssigkeit.

Kürzlich hat Bouchardat eine neue Untersuchung der Produkte der trocknen Destillation des Kautschuks angestellt. Mittelst eines besonderen Apparates mit mehren Recipienten, die durch kaltmachende Mischungen abgekühlt wurden, erhielt er in dem ersten Recipienten 14 Unzen und in dem folgenden eine Unze Flüssigkeit. Diese letzte Flüssigkeit ist sehr leicht, durchsichtig, etwas gelblich, verdampft schon einige Grade über 0 sehr stark, und bei — 20 krystallisirt sie, zum Theil aber nur, durch Schwefelsäure färbt sie sich schwarz, und nach einigen Tagen sondert sich eine klare Flüssigkeit ab, die gereinigt sich wie Eupion verhält.

Doppeltwasserstoff-Kohle.

Wird die ursprüngliche Flüssigkeit einer Temp. von + 10° C. ausgesetzt, so bekommt man in dem durch Schnee- und Chlorcalcium abgekühlten Recipienten, bei Brechung der Produkte eine Flüssigkeit, die leichter als Eupion (0,63 bei — 4°) noch unter 0 siedet, und durch die kräftigsten Kältemittel nicht fest wird. Sie hat alle Eigenschaften des *Doppeltwasserstoff-Kohlenstoffs* (*Carbure bihydrique*), welchen Faraday bei der trocknen Dest. der Oele erhielt.

Kautschèn.

Wenn bei der vorigen Destillation, die zwischen 10 und 18° C. übergehenden Pro-

dukte gesammelt werden und man setzt diese einer künst. Kälte aus, so erhält man feine nadelförmige Krystalle, die dieselbe Zusammensetzung haben, wie das ölbildende Gas. Bouchardat nennt diese Substanz *Kautschèn*, früher hatte man das leichte Oel der trocknen Dest. des Kautschuks Kautschin genannt. Wird das Kautschen zusammengedrückt, so erscheint es als eine opake weisse Masse, die schon bei — 10° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit wird, bei 14,5° siedet, und von 0,65 spec. Gew. bei — 2°. Sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in abs. Alkohol und Aether. Kalilauge hat keine Wirkung darauf.

Heveen.

Wenn die bei der Dest. des Kautschuks in dem ersten Recipienten verdichtete Flüssigkeit einer Dest. im Wasserbade unterworfen wird, so erhält man, wie Gregory bemerkt, eine Flüssigkeit von 0,66, bei 15°; aber sie hat keinen konstanten Siedepunkt, sie fängt bei 35° an zu kochen und der Siedepunkt steigt bis auf 70° und weiter; sie hat aber immer die Zusammensetzung $C H_2$, wie das ölbildende Gas. Das bei der Dest. aus dem Wasserbade zurückbleibende Oel ist weniger flüchtig, besteht aber noch aus verschiedenen flüchtigen Produkten, die man durch Fractioniren bei der Rectifikation trennen kann. Dem fixesten von diesen Oelen, die anderen sind Gemenge, giebt B. den Namen *Heveen.*

Es hat genau die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, ist durchsichtig, schwach gelblich, riecht wenig brenzlich, schmeckt scharf, siedet erst bei ohngefähr 315° C., wird in den kältesten Mischungen nicht fest, hat bei 21° eine Dichtigkeit von 1,921, fast die der fetten Oele, ist leichtlöslich in Aether, äth. und fetten Oelen und abs. Alkohol, in verdünntem weniger. Durch Chlor, Jod und Brom wird es unter Entbindung von Wasserstoffsäuren dieser Salzbilder zu einer harzartigen schwarzen Masse; auch durch concentr. Alkalilösungen wird es verdickt unter Absorbtion von Sauerstoff. Durch Schwefelsäure giebt es eine braune Masse, die dem Aldehydharz ähnlich ist, worüber eine ölige Flüssigkeit sich absondert, die erst bei 280° siedet, angenehm riecht und vom Eupion nur durch seinen Siedepunkt und seine Dichtigkeit sich unterscheidet. Wahr-

Eupion.

scheinlich betrachtet man unter *Eupion* mehre flüssige indifferente Kohlenwasserstoffe und das Eupion, das bei 228° kocht, ist wohl eben so rein, wie das bei 47° siedende, nur hat man hier zwei isomerische Körper, deren Gemisch eine Menge Flüssigkeiten von

verschiedenem Siedepunkte und verschiedener Dichtigkeit liefert. (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 454.

Alkarsin.

Cadet's rauchende Flüssigkeit.

Arsenik und Stickstoff haben in ihrem chemischen Verhalten so manche Aehnlichkeit, dass man wohl die Möglichkeit organischer Arsenikverbindungen voraussetzen konnte. Herrn *Dr.* G. Bunsen in Cassel ist es in der That gelungen, die Existenz einer solchen nachzuweisen und zwar in einem schon lange bekannten Produkte, der sogenannten Cadetschen Flüssigkeit, die man irrig bisher für eine Verbindung von Essigsäure mit Arsenichtsäure ansah.

Darstellung.

Man erhält diese Verbindung in ziemlicher Menge, wenn man ein Kilogramm eines Gemisches von gleichen Theilen Arsenichtsäure und essigsaurem Kali einer Dest. aus einer Glasretorte unterwirft, die langsam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt wird. Das Destillat besteht aus drei Schichten, metallischen Arsenik, darüber Cadet's Flüssigkeit und hierüber ein Gemenge von dieser, Aceton, Essigsäure, Arsenichtsäure und Wasser. Die bei der Dest. auftretenden Gase bestehen aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff mit giftigen Dämpfen der Flüssigkeit gemengt, daher man sich vor diesen Gasen hüten muss, und es muss überhaupt die Dest. im Freien vorgenommen werden. In der Cadet'schen Flüssigkeit findet sich nun eine Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach als ein polymerischer Alkohol sich betrachten lässt, wenn man sich ihren Arsenikgehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome ersetzt denkt, daher Bunsen dieser Verbindung den Namen *Alkarsin*, gebildet aus den Anfangsbuchstaben von Alkohol und Arsenik, belegt. Die ölige Schicht des Destillates wird dann in eine Digerirflasche gegeben, wobei der Zutritt der Luft möglichst vermieden werden muss, mit Wasser geschüttelt, und zur Entfernung der letztern Antheile von Essigsäure und Arsenichtsäure über Kalihydrat destillirt, in einem besondern mit Kohlensäure gefülltem Apparate, weil sich beim Zutritt der Luft sogleich wieder Arsenichtsäure und andere Produkte bilden. Auch entzündet sich die Flüssigkeit an der Luft sehr leicht von selbst; das Ueberfüllen derselben in die Gefässe geschieht daher am leichtesten mittelst einer Digerirflasche, deren Kork mit einer ausgezogenen und zu-

geblasenen Spitze versehen ist, die man über dem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefässe abbricht. Um das Alkarsin endlich noch von allem Wasser und einer dabei vorkommenden schwerflüchtigen nicht selbstentzündlichen Arsenikverbindung zu trennen, muss man die Flüssigkeit nochmals über Kalk oder Baryt destilliren, bei *vollkommnem* Ausschluss der Luft.

Beschaffenheit.

Das Alkarsin ist eine farblose, durchsichtige, ätherartige Flüssigkeit, die das Licht sehr stark bricht, spec. Gew. 1,462. Der Geruch ist höchst widrig, thränenerregend, haftet lange an Gegenständen und die Dämpfe dieses Körpers bewirken Brustbeklemmung und Uebelkeit. Innerlich wirkt es als heftiges Gift. Im Wasser ist es kaum löslich und lässt sich auch darunter aufbewahren, jedoch in einem offenen Gefässe zieht es unter Wasser auch Sauerstoff an und wird in lösliche Verbindungen zerlegt. In Aether und Alkohol ist es leichtlöslich. Mit Kali bildet es eine braune Auflösung. In verdünnter Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung, mit rauchender explodirt es unter glänzender Flamme. An der Luft stösst es dicke weisse Nebel aus und darauf eine hohe Flamme. Die Selbstentzündlichkeit des völlig wasserfreien Alkarsins ist so gross, dass ein Tropfen sich entzündet, ehe er zur Erde fällt. Erkaltet man es aber so stark, dass es sich nicht entzünden kann, oder lässt man die Luft nur langsam zutreten, so bildet sich Arsenichtsäure und eine andere organische Arsenikverbindung, die in Wasser leichtlöslich ist. Phosphor, Schwefel, Jod und Brom lösen sich darin auf, letzteres unter Erhitzung. Mit Kalium erhitzt, explodirt es unter Feuererscheinung und Ausscheidung von Kohle. Noch unter der Rothglühhitze setzen seine Dämpfe Arsenik ab. Es siedet bei etwa 150° C., bis — 23° bleibt es flüssig, einige Grade darunter krystallisirt es zu seidenglänzenden Schuppen.

Das Alkarsin enthält keinen Sauerstoff; daher kann man es im Liebig'schen Apparat analysiren, wobei man den Arsenik aus dem Verluste bestimmt. Es bleibt als Legirung mit dem Kupfer im Verbrennungsrohre zurück, ohne dass etwas mit übergeht. Zusammensetzung:

				Versuch
Kohlenstoff	2 At.	152,87	23,15	22,51
Wasserstoff	6 —	97,41	5,67	5,67
Arsenik	1 —	170,04	71,18	71,18
		660,35.	100.	100.

Nach der empirischen Formel C_2 H_6 Cl_5 ist das Alkar-

sin eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, worin Sauerstoff und Schwefel durch Arsenik vertreten sind. Fände sich, dass das Alkarsin mit dem Alkohol eine gleiche Zusammensetzung hätte, so würde man mit grosser Wahrscheinlichkeit hoffen dürfen, zu der grossen Reihe interessanter Stoffe, welche der Alkohol liefert, eben so viele entsprechende Arsenikverbindungen aufzufinden. Die Vergleichung des spec. Gew. des Alkarsindampfes mit dem des Alkohols und Mercaptans war daher von nicht geringem Interesse. Diese Bestimmung geschah nach Gay-Lussac's Verfahren. Es ergab sich das spec. Gew. des Dampfs ($O=1$) zu 6,516, was mit dem oben gefundenen Atomengewichte 6,603 nahe zusammentrifft. Hiernach stimmt die Verdichtung der Bestandtheile mit der im Alkohol nicht überein, und auch nicht mit der des Mercaptans, da Bunsen das spec. Gew. des Mercaptandampfs 2,11 ($O=1$) fand. Die Bestandtheile des Alkarsins würden sich also in einer doppelt so grossen Verdichtung befinden, als beim Alkohol und Mercaptan. Die Aussicht, dieselbe Uebereinstimmung im chemischen Verhalten dieser Substanzen wiederzufinden, welche in ihrer empirischen Formel sich ausspricht, wird dadurch sehr verringert. Die empirischen Formeln dieser drei verwandten Substanzen sind:

$C_2 H_6 O$ Alkohol
$C_2 H_6 S$ Mercaptan
$C_4 H_{12} As_2$ Alkarsin.

Die Bildung des Alkarsins erklärt sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass die Arsenichtsäure aus dem wasserfreien essigs. Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber, in Ermangelung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehaltes, mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reducirten Arseniks auf das gebildete kohlens. Kali seinen Grund hat. Es würden 1 At. wasserfreie Essigs. 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen und 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung sich ausscheiden.

Es ist also hier ein neues anorganisches Element durch Bunsen in die Reihe der organischen Verbindungen eingeführt worden, wie schon früher Chlor, Schwefel, Jod und Brom. Die Wechselbeziehung der anorganischen Stoffe zu den organischen gewinnt dadurch aufs Neue an Bedeutung und eröffnet eine Aussicht zu neuen Reihen von Verbindungen, die die organische und unorganische Chemie mehr und mehr in Einklang bringen und mit einander verweben. (*Poggend. Annal. XL.* 219.)

Zimmtöl.

Eine ausführliche Arbeit über das Zimmtöl verdanken wir G. J. Mulder in Rotterdam. Das Oel, dessen Analyse nachstehend folgt, hatte M. in seinem Laboratorio selbst bereiten lassen. Die Zusammensetzung ergab sich nach zwei Analysen:

Zimmtöl Analysen.

Kohlenstoff . .	81,773	81,090
Wasserstoff . .	6,907	7,036
Sauerstoff . . .	11,320	10,974
	100.	100.

Ausserdem analysirte Mulder noch mehre Arten Zimmtöl. Es bestand das Oel:

	von d. Holl. Ostind. Comp.	Jamaisches Zimmtöl.	Chines. Zimmtöl	von *Flor. Cassiae*	von *Cortex Cassiae*
Kohlenstoff	81,511	82,229	81,523	82,072	81,648
Wasserstoff	7,480	7,329	7,134	7,107	7,393
Sauerstoff	11,009	10,442	11,343	10,821	10,959

Die vorstehenden Analysen geben eine Uebereinstimmung zu erkennen, die berechtigt, diese Oele alle für wesentlich gleich zu halten.

Dumas und Peligot setzen in dem Zimmtöl, analog dem Bittermandelöl, ein Cinnamyl voraus, betrachten das Zimmtöl als einen Cinnamylwasserstoff, haben eine Zimmtsäure und ein chlorwasserstoffs. Cinnamyl aufgestellt.

Die sorgfältig vielfach wiederholten Analysen von Mulder ergeben für das Zimmtöl die Formel $C_{20}\ H_{22}\ O_2$. Dumas und Peligot geben nach ihren Untersuchungen die Formel $C_{18}\ H_{16}\ O_2$. Ist das Zimmtöl nun ein Hydrür des Cinnamyls, so muss letztes, nach Mulder's Versuchen, durch die Formel $C_{20}\ H_{20}\ O_2$ ausgedrückt werden.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität des Oels, die hier von grosser Wichtigkeit ist, bedienten sich D. und P. des Salzsäuregases; dieses gab aber Mulder'n keine genaue Resultate. Besser war es mit dem Ammoniak, dessen D. und P. sich auch bedienten. M. fand, dass 100 Th. Zimmtöl 11,67 Ammoniakgas aufnehmen.

		Wasserstoff
100 Zimmtöl	7,36	3,61
11,67 Ammoniak . . .	2,0376	1

$3{,}61 \times 6 = 21{,}66 = 22$ Atomen Wasserstoff in dem Zimmtöl.

Wird der Versuch mit Cassia-Blüthenöl angestellt, so findet man nach einiger Zeit, dass nur halb so viel Ammoniak absorbirt worden ist, so dass sich annehmen lässt, dass die Verbindung des Cassiaöls mit dem Ammoniak aus 1 At. Oel und 1 At. Ammoniak, die Verbindung des Zimmtöls mit Ammoniak aber aus 1 At. Oel und 2 At. Ammoniak besteht. Lässt man indessen das Oel mit Ausschluss aller atmosphärischen Luft längere Zeit mit dem Ammoniak in Berührung, so nimmt es eben soviel Ammoniak auf als das Zimmtöl und die Verbindung enthält:

Ammoniak	10,29
Cassiaöl	89,71
	100.

Die Atomenzahl des Cassiaöls ist hiernach 1869,1, die Anzahl der Wasserstoffatome hieraus für das Cassiaöl abgeleitet, wiederum 22.

Die Differenz in dem Verhalten des Zimmtöls und Cassiaöls gegen das Ammoniak, rührt nur davon her, dass die Absorbtion des Gases, wenn sie bis zur Hälfte gekommen ist, einige Zeit still steht. Das Zimmtöl verhält sich ebenso.

Zimmtsäure. D. und P. nehmen für die Krystalle, die im Zimmtöle sich bilden, die sie als Zimmtsäure betrachten, die Formel $C_{18}\ H_{16}\ O_4$ an, die sie nach der Analyse der Silbersalzes in die rationelle Formel $C_{18}\ H_{14}\ O_3 + H_2\ O$ übertragen, und schliessen, diese mit der Formel des Zimmtöls verglichen, dass die Säure durch blosse Oxydation aus dem Oele gebildet werde. Dieses kann aber nach Mulder nicht so einfach seyn, denn die rohen Krystalle aus Zimmtöl und aus Cassiaöl bestehen ausser einer Säure auch noch aus einem Harze, welches zugleich mit gebildet worden ist. Durch Kochen dieser Krystalle mit Wasser wird die Säure mit Hinterlassung des Harzes aufgelöst, und scheidet sich nach Filtration beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Mulder fand bei der Analyse dieser Säure wesentlich dieselbe Zusammensetzung, wie D. und P., und ferner, dass die Säure des Cassiablüthenöls dieselbe ist, als die aus ceylonschem Zimmt. Da nun die Bildung der Säure in den alten Oelen nach obenstehenden Erfahrungen nicht auf einer blossen Oxydation des Oels beruhen kann, so glaubt auch Mulder, dass die Versuche von D. und P. an die von Liebig und Wöhler über das Bittermandelöl sich nicht anschliessen, und das Daseyn eines Cinnamyls sich nicht

bestätigt finde. Wenn das Harz, was sich mit der Zimmtsäure zugleich bildet, bestimmt würde, so wird sich daraus um so mehr ergeben, dass das Oel durch Aufnahme von Sauerstoff nicht bloss in Zimmtsäure umgewandelt wird, was auch schon die Farbe des alten Oels andeuten könnte.

Einwirkung von Kali auf Zimmtöl.

Da die Einwirkung des Kali auf das Zimmtöl von D. u. P. nicht ausführlich untersucht worden ist, so hat Mulder diesen Gegenstand um so mehr einer Untersuchung unterworfen. Mit *verdünnter* Kalilauge bildet das Oel eine milchweisse Flüssigkeit, mit concentrirter entsteht Bildung einer braunen Materie, die nach Zusatz von Wasser eine Schicht braunes Oel auf der Flüssigkeit bildet. Das Oel ist zersetzt und in Benzoylwasserstoff verwandelt. Bei Destillation dieser Oele mit starker Kalilauge geht ein Oel über, welches leichter als Wasser und nach Zimmtöl und Benzoylwasserstoff riecht, so dass also das Zimmtöl durch diese Behandlung zersetzt wird, und nicht unverändert destillirt, wie Dumas und Peligot annehmen. Dieses überdestillirte Oel besteht nach Mulder aus:

				Versuch
Kohlenstoff	18 At.	.	80,9	81,080
Wasserstoff	20 —	.	7,3	7,446
Sauerstoff	2 —	.	11,8	11,474
			100.	100.

Das rohe Oel hat also bei der Bildung dieses durch Kali zersetzten Oels 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff verloren.

Wenn man die Destillation des Oels mit Kalilauge so lange fortsetzt, bis kein Oel mehr übergeht, die zurückgebliebene Masse dann mit Schwefelsäure zersetzt, und aufs Neue erhitzt, so verdichten sich in dem Retortenhalse weisse Dämpfe und legen sich in krystallinischen Massen an. Diese Säure ist aber keine Zimmtsäure, wie D. und P. vermuthen, vielmehr deutet schon der Geruch von Wasserstoffbenzoyl, welchen das übergehende Oel zeigt, auf Benzoesäure, was auch die Analyse bestätigte, die also durch Zersetzung des Oels entstanden ist. Zimmtsäure und Benzoesäure sind in ihren Eigenschaften zwar sehr übereinstimmend, die Zusammensetzung beider ist aber doch wesentlich verschieden. Die Zimmtöle und das Cassiablüthenöl verhalten sich auch in dieser Reaction gleich.

Das Oel, welches bei Dest. des Zimmtöls mit Kali übergeht, ist noch aus mehren Oelen zusammengesetzt, und ändert sich bei jeder Rectification, wobei immer Benzoesäure

sich bildet, so dass es zuletzt ganz in diese übergeht. Beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Kali wird unter Austreibung von Wasserstoffgas Benzoesäure gebildet. Da nun auch Wasserstoffgas ausgetrieben und Benzoesäure gebildet wird beim Erhitzen von Zimmtöl mit Kali, so lässt sich annehmen, dass das Zimmtöl erst in Bittermandelöl umgewandelt werde, wie der Geruch des abdest. Oels bestätigt.

Das Zimmtöl ist sonach als eine Verbindung von Benzoyl mit Kohlenwasserstoff (CH_2) anzusehen, oder als $C_{14}H_{10}O_2 + 6(CH_2)$, nämlich 1 At. Benzoyl mit 6 At. Kohlenwasserstoff. Unter Einwirkung von Kali destillirt von dem Zimmtöl ein Oel über, welches aus Bittermandelöl und einem Oele besteht, welches in seiner Zusammensetzung mit dem Kohlenwasserstoff übereinkommt $C_{14}H_{12}O_2 + 4(CH_2)$, woraus sich ergiebt, dass 2 At. Kohlenstoff als Kohle von den ursprünglichen Bestandtheilen des Zimmtöls abgeschieden und 2 At. Wasserstoff als Gas ausgetrieben worden sind.

Indem nun während der Dest. Bittermandelöl gebildet wird, trennt sich davon ein Theil und bildet Benzoesäure.

Die Verwandlung aber, welche Zimmtöl erleidet, wenn Zimmtsäure daraus gebildet wird, lässt sich in keine Beziehung mit der bringen, wodurch das Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt wird. (*Poggend. Annal. XLI.* 398.)

Cubebenöl.

Ausbeute.

Apotheker Steer zu Kaschau in Ungarn erhielt aus 28 Pfund Cubeben durch Destillation 3 Pfund farbloses Oel. Durch Destillation mit Dampf, und durch Benutzung des Rückstandes auf Cubebin $1\frac{1}{2}$ Pfund krystallinisches Cubebin von zeisiggrüner Farbe.

Kamillenöl.

Ausbeute.

Die geringe Ausbeute, welche gewöhnlich die Kamillen an ätherischem Oel liefern, sucht Steer darin, dass das Oel eine grosse Adhäsion zu der Glaswand der Vorlage habe, und sich nicht gehörig davon absondern lasse. Als er eine innen gut polirte Vorlage von englischem Zinn anwandte, war dieses nicht der Fall, und 120 Pfund frischgetrocknete Kamillen lieferten ihm über 8 Unzen Oel, die Destillation geschah durch Dampf. Man muss dabei den Dampf ununterbrochen durchtreiben, damit

die Kamillen nicht Zeit haben, durch Abkühlung feucht zu werden, in welchem Fall sie sich leicht verpappen und die Dämpfe nicht durchlassen. Aus eben dieser Ursache empfehlen sich frische Kamillen auch nicht zur Oelbereitung, die geeignetsten sind frisch getrocknete, mit etwa noch 20 % Feuchtigkeit. (*Buchn. Repert. LXI.* 85.)

Terpentinkampher.

Nach Landerer's Erfahrungen soll man denselben bei Rectifikation des Terpentinöls vorzüglich dann erhalten, wenn man bei starkem Kochen destillirt. (*Buchn. Repert. LXI.* 243.)

Spiräaöl.

Natur desselben.

Das ätherische Oel der *Spiraea Ulmaria* besteht nach Pagenstecher in Bern aus zwei verschiedenen ätherischen Oelen, wovon das eine sich als Säure verhält, das andere als ein neutraler Körper. Man kann jedes dieser Oele für sich darstellen, wenn man das im Wasser aufgelöste Spiräaöl, oder ein concentr. wässriges Destillat der Blumen mit Kupferoxydhydrat behandelt, wodurch die *Spiräasäure* abgesondert wird, die mit dem Kupferoxyde eine krystallinische Verbindung bildet. Von der von dem Unaufgelösten abfiltrirten Flüssigkeit destillirt man $\frac{1}{6}$ über, vermischt dieses mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volum Aether, schüttelt anhaltend um, und sondert davon die gelblich gefärbte Aetherschicht ab. In einer offenen Schaale lässt man den Aether verdunsten, worauf das Oel auf dem rückbleibenden Wasser in kleinen Tröpfchen schwimmend zurückbleibt. Es riecht und schmeckt durchdringend aromatisch, ist gelb, und wird bei 0 R. nicht fest. Da es sehr flüchtig ist, so ist das Verdunsten der Aetherflüssigkeit durch Blasen zu befördern, und zugleich dadurch eine niedere Temp. zu unterhalten.

Aus der oben erhaltenen Kupferverbindung sondert man durch Digeriren mit verdünnter Phosphorsäure und sofortige Destillation die Spiräasäure ab. (*Buchner's Repert. LXI.* 366. Vergl. *diese Zeitschr.* 2 *R. VIII.* 273; *Löwig's Versuche über Spiräaöl.*)

Loorberöl.

Stearingehalt.

Das *Ol. Laurinum* ist nach Landerer in Griechenland während der Sommermonate stets flüssig; erst wenn es kühler wird, scheidet sich das Stearin in aus Prismen zusammengehäuften Wärzchen ab. Sie sind in heissem Aether löslich, scheiden sich aber beim Erkalten jedoch unkrystallisirt wieder ab. (*Buchn. Repert. XLI.* 243.)

Cacaobutter.

Darstellung.

Bei den jetzigen wohlfeilen Preisen des Aethers empfiehlt Anthon die Anwendung desselben zur Darstellung der Cacaobutter. Die gepulverten Cacaobohnen werden in einer Flasche mit 2 Th. Aether einige Tage unter öfterm Umschütteln bei Seite gestellt, worauf man den Auszug abgiesst, und den Rückstand aufs Neue mit Aether auszieht. Man vermischt die Auszüge, destillirt den Aether davon ab, wäscht die in der Retorte befindliche Cacaobutter mit heissem Wasser aus, und giesst sie zum Erkalten in Formen. Der Cacaorückstand enthält noch Aether, den man durch Erhitzen desselben in passender Geräthschaft im Wasserbade abdestilliren kann. (*Buchn. Repert. LIX.* 444.)

Oleum animale Dippelii.

Ursache des Braunwerdens.

Dr. Buchner sen. liess einen Theil frisch dest. farbloses *Oleum animale Dippelii* in einem offenen Gefässe an einem dunklen Orte stehen, mit einem zweiten Theile füllte er eine Röhre halb, und mit einem dritten Theile eine Röhre ganz an, worauf die Röhren zugeschmolzen und an das Licht gestellt wurden. Der an einem dunklen Orte aufbewahrte Theil wurde bald bräunlich, und nach ein paar Wochen undurchsichtig; der in der Röhre mit Luft befindliche färbte sich gelblich, während der dritte Theil nicht im Geringsten seine Farblosigkeit verlor, obwohl er viele Wochen dem Lichte und viele Tage den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt war. Es ist also nicht der Einwirkung des Lichtes, sondern nur der des Sauerstoffs zuzuschreiben, wenn ein farbloses *Oleum animale* sich dunkel färbt. (*Buchn. Repert. LXI.* 65.)

III.

Pflanzenfarbstoffe.

Erythrogen und Xanthogen.

Eine Reihe von Versuchen über die Pflanzenfarbestoffe im Allgemeinen hat Dr. Hope in Edinburg angestellt, die aber noch Vieles zu wünschen übrig lassen. Wir wollen daraus bloss anführen, dass derselbe neben dem *Chromul*, nach Decandolle, auch einen farblosen Stoff annimmt, der durch Säuren roth, und einen andern, der durch Alkalien gelb wird, so dass dieser farblose Stoff (*Chromogen*) aus zwei verschiedenen Substanzen, *Erythrogen* und *Xanthogen* bestehen soll. In den rothen und blauen Blumen, so wie in den Blättern mehrer Pflanzen, welche roth gefärbt sind, sollen beide Farbstoffe vorkommen, alle grünen Blätter, alle weissen und gelben Blumen und weissen Früchte sollen nur Xanthogen enthalten, Lackmus viel Erythrogen, aber kein Xanthogen. Schwerlich werden sich so allgemeine Sätze über die Pflanzenfarbstoffe herausstellen. (S. *The Edinb. new Philos. Journ. Juli Octbr.* 1836; *v. Froriep's Neue Notizen Nr.* 5; *Erdmann's Journ. X.* 268.)

Blattgelb.

Ursache der Gelbfärbung der Blätter im Herbst.

„Ueber die gelbe Farbe, welche mehre Blätter im Herbst annehmen, sind verschiedene Versuche angestellt worden. Macaire Prinsep fand, dass das Laub im Herbst, statt Sauerstoff zu entwickeln, solchen einsauge und dadurch eine Säure sich bilde, welche das Laub zuerst gelb, dann roth färbte, und dass diese Säure durch ein Alkali weggenommen werden könne, worauf das Laub seine grüne Farbe wieder annehme. Auch Cl. Marquart betrachtet diese Farben als Modifikationen desselben Farbstoffs. Dieses aber, bemerkt Berzelius, ist unrichtig. Ein gelb gewordenes Laub wird durch kein Reactionsmittel wieder grün, das rothe Laub aber wird durch Alkalien grün, wie bereits L. Gmelin fand, weil es mit dem rothen Farbstoff grüne Verbindungen bildet.

Berzelius stellte den gelben Farbestoff dar durch wiederholtes Maceriren der gelbgewordenen Blätter von *Pyrus communis* mit Alkohol. Aus den Auszügen setzt nach Verdunsten sich eine schmierige körnige Substanz ab, die kein Zeichen von Krystallisation darbietet, denn man kann

durch Digestion mit schwacher Kalilauge es von einem fetten Oele befreien, und durch Behandeln mit kaltem Alkohol von einem festen Fette, aber nicht absolut. Es stellt nun ein schmierig gelbes Fett dar, welches bei 42° C. fliesst, in Wasser unlöslich ist, aber damit hingestellt blasser gelb wird, als nähme es chemisch gebundenes Wasser auf; wird es mit Wasser der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt, so wird es gebleicht und in ein in Alkohol schwerlösliches Fett verwandelt, welches in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten in weissen Flocken niederfällt. In Alkohol ist das gelbe Fett schwerlöslich, in Aether aber leichtlöslich, in kaustischem Kali löst es sich schwierig, in kohlens. kaum auf, Ammoniak wird zwar dadurch gelb gefärbt, bewirkt aber keine Auflösung. Der gelbe Farbstoff ist ein Mittel zwischen Oel und Harz, und Berzelius nennt denselben *Xanthophyll.* Man hat allen Grund zu vermuthen, dass beim Verschwinden der grünen Farbe und Verwandlung dieser in Gelb, das Blattgelb durch eine von der Kälte bewirkte Veränderung des Blatts, und dadurch veränderten organischen Prozess aus dem Blattgrün hervorgebracht werde, es gelang nicht, das Blattgrün aus Blattgelb wieder hervorzubringen, eben so wenig wie das Blattgrün in Blattgelb zu verwandeln. Der braune Farbstoff, welchen man aus dem Laube erhält, hat mit dem gelben keine Gemeinschaft. Er wird darin von einem anfangs farblosen Extractivstoff hervorgebracht, der nach erfolgter Desorganisation der Epidermis des Laubes, durch Sauerstoff braun wird, wobei der gebildete Absatz der Pflanzenfaser des Laubskeletts eine braune Farbe ertheilt, die durch schwache Kalilauge nicht ausgezogen und durch Schwefelwasserstoff nicht zerstört werden kann.

Fett des Laubes.

Werden die gelben Blätter mit Alkohol ausgekocht, so erhält man eine beim Erkalten gelatinirende Auflösung. Dieses rührt von einem Fett her, welches dem Laube eigenthümlich zu seyn scheint. Im reinen Zustande ist es milchweiss, kreidenähnlich, schmilzt bei 73° C., löst sich in 425 kalten Alkohol, auch in kaltem Aether ist es schwerlöslich. Die heisse Alkohollösung erstarrt beim Erkalten zu durchscheinender Gallerte. In Kali ist es unlöslich. (*Annalen der Pharmacie XXI.* 259.)

Rother Farbstoff der Beeren und rothen Blätter im Herbst.

In Kirschen und schwarzen Johannisbeeren.

Ueber den Farbstoff der Kirschen (*Prunus Cerasus*) und der schwarzen Johannisbeeren hat Berzelius ebenfalls Versuche angestellt. Man behandelt diese Beeren mit feingeriebener Kreide im Ueberschuss, um die Aepfels. und Citronens. abzuscheiden, und der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setzt man ein wenig essigs. Bleioxyd hinzu, trennt den anfänglich entstehenden blaugrünen Niederschlag, und schlägt dann die Flüssigkeit vollends mit dem Bleisalz nieder. Man erhält einen Niederschlag, der auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen wird, so dass dieses immer darüber steht, um den Zutritt der Luft abzuhalten. Der Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im luftleeren Raume über Schwefels. verdunstet, der Rückstand in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher den durch die Luft veränderten Farbstoff und Gallertsäure zurücklässt. Durch Abdestilliren des Alkohols und Austrocknen des Rückstandes im luftleeren Raume, erhält man den Farbstoff als eine schöne durchscheinende glänzende rothe Masse. Er ist in Wasser und Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether. Die wässrige Auflösung giebt beim Verdunsten an der Luft, und Wiederauflösen des Rückstandes einen schwerlöslicheren Absatz, der ein veränderter rothbrauner Farbstoff ist. Setzt man zu einer Lösung des Farbstoffs ein wenig Kalkmilch, so fällt eine graugrüne Verbindung nieder. Der noch nicht gefällte Farbstoff ist roth, aber von einer andern Nüance, weil er eine Verbindung von Kalk mit Ueberschuss des Farbstoffs enthält. Wäre die natürliche Farbe desselben blau, da man die rothe Farbe mehrer Arten von Beeren im Allgemeinen als eine durch Säure geröthete blaue Farbe betrachtet, so müsste die Lösung blau und nicht roth seyn, weil nun alle freie fremde Säure gesättigt ist. Dagegen geht der Farbstoff mit apfels. und citrons. Bleioxyd eine Verbindung ein, und diese ist schön hellblau, aber diese Farbe zeigt nichts von der eigenthümlichen Farbennüance des Farbstoffs. Die Lösung des Farbstoffs in Alkohol kann aufbewahrt werden, ohne dass sich darin erster oxydirt. Eben so wird er auch nicht oxydirt, so lange er sich in Berührung mit freien Säuren in dem Safte der Beeren befindet.

Rother Farbstoff der Blätter im Herbst.

In der Regel werden diejenigen Blätter roth im Herbst, wovon die Bäume und Sträuche rothe Früchte tragen, z. B. *Sorbus aucuparia*, *Prunus Cerasus*, *Ribes Grossularia* (*var. rubra*), *Berberis vulgaris* u. a. Dieser Farbstoff, *Blattroth* (*Erythrophyll*), ist dem der rothen Beeren auch so ähnlich, dass man beide für gleich halten könnte, der der Blätter hat nur eine dunklere, mehr blaurothe Farbe, und dass seine Verbindungen grün oder gelb sind, während die des Farbstoffs der Kirschen und Weinbeeren grün oder blau sind. Wird die Auflösung des Blattroths zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, so erhält man einen grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser roth wird. Auch dieser Farbstoff ist ursprünglich nicht blau. (*Annal. der Pharmac. XXI.* 265).

Urticin.

Farbstoff aus den Nesseln.

Nach Knezaurek sollen die Spitzen von *Urtica dioica* im Herbst durch Behandeln mit Wasser eine rothe färbende Materie liefern, die in der Färberei würde angewandt werden können. Mit Chlorzinn entsteht ein schön rother Niederschlag.

IV.

Stärkmehl, Gummi und Zucker.

Stärkmehl.

Veränderung beim Keimen.

Franz Schulze hat eine Reihe interessanter mikroskopischer Beobachtungen über das Stärkmehl (in *Poggend. Annal. XXXIX.* 487) bekannt gemacht. In Bezug auf die Structurverhältnisse fand er dieselben Resultate, wie Fritzsche sie ausführlich dargestellt hat, die concentrischen Streifen und der in der Längsachse nicht auf der Oberfläche befindliche Kern. Wenn eine in die Erde gelegte Kartoffel zu wachsen begonnen hat, so bemerkt man zuerst nur an den in der Nähe der mit der Krone communicirenden Gefässe liegenden Stärkmehlkörner einer Veränderung, sie sind dünner geworden, an dem einen Ende spitzer, an dem andern dicker und bauchiger, dadurch, dass eine vom Umfang nach innen fortschreitende Auflösung statt fand. Diese Auflösung ist sehr merkwürdig,

da wir kein Mittel besitzen, sie künstlich ausser der Pflanze auf ähnliche Weise zu bewerkstelligen. Auf jedem Fall ist sie bedingt durch Flüssigkeiten, die sich in den Zellen erst beim Wachsen der Kartoffeln unter dem Einfluss der Gefässe bilden. Bei dem weitern Fortschreiten des Wachsthums der Kartoffel bemerkt man nach und nach auch in den übrigen Zellen jene Umwandlung des Amylums, bis zuletzt nach vollendetem Wachsthum die meisten Zellen leer oder mit theilweise abgenagtem Amylum angefüllt sind, wobei die Körnchen immer dünner werden, und als feine länglichte Körperchen erscheinen.

Durch Erhitzen.

Wenn das Amylum bis zu der Temp. erhitzt wird, wobei es sich in Gummi verwandelt, und dann mit Wasser unter das Mikroskop gebracht wird, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass die vorher durch die bekannten Streifen angedeuteten concentrischen Schichten aufquellen, und nachdem sie auf einer Seite vom Wasser aufgelöst, auf der andern sich nach und nach abblättern und frei in der Flüssigkeit herumschwimmen, bis sie aufgelöst sind.

Darstellung im Grossen.

Ueber die Stärkmehlbereitung und Benutzung des Klebers hat Emil Martin eine Abhandlung geliefert im *Bullet. de Soc. d'encouragement Febr.* 1837, wovon eine Uebersetzung im Dinglerschen Journale sich befindet.

Im isländischen Moos.

Dass das *Isländische Moos* Stärkmehl enthält, hat Payen durch Versuche bestätigt. Wenn man Diastas auf Moosgallerte wirken lässt, so wird der stärkmehlige Theil bald in Dextrin und Zucker verwandelt, aber es bleibt eine Substanz zurück, die unlöslich ist in kaltem Wasser, und sich wie *Inulin* verhält. Die Materie des gewaschenen Isländ. Mooses, welche fähig ist, ein in kaltem Wasser unlösliches Gelee zu bilden, besteht also also aus Stärkmehl und Inulin. (*Journ. de Chim. med. III. 2 Ser.* 313.)

Stärkezucker.

Neue Säuren durch Einwirkung von Alkalien auf Stärkezucker.

Es ist bekannt, dass der Rohrzucker durch verschiedene Einflüsse, namentlich durch verdünnte Säuren leicht in Stärkezucker übergeführt wird, und dass er mit Basen sich direkt zu Saccharaten vereinigt, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anders aber ist es mit dem Stär-

kezucker, der durch Basen verändert wird. Wird Stärkezucker mit Baryt oder Kalk selbst in der Kälte in Berührung gebracht, so entsteht nach einiger Zeit eine neutrale Verbindung, noch leichter bildet sich diese, wenn man den Stärkezucker mit krystallisirtem Barythydrat bei 100° C. zusammenschmilzt, wo unter lebhafter Reaction und Aufschwellen in wenig Augenblicken die neue Säure sich bildet. Man löst das entstandene Salz in Wasser auf, fällt die Säure mit bas. essigs. Bleioxyd, und scheidet aus dem erhaltenen bas. Bleisalze nach bekannten Methoden die Säure ab. Unabhängig von dieser bildet sich bei der Operation noch ein anderer *nicht* flüchtiger Stoff, der die Eigenschaft hat, Silber- und Quecksilbersalze zu reduciren.

Rücksicht auf den Kalk beim Klären des Rübensaftes.

Diese leichte Bildung einer Säure durch blosse Berührung von Stärkezucker mit Kalk, zeigt, wie sehr man beim Rübensaft einen zu grossen Kalkzusatz vermeiden muss, denn wenn der Kalk auf den Rohrzucker auch nicht zerstörend wirkt, so geschieht es doch mit dem Stärkezucker, in welchem sich so leicht der Rohrzucker verwandelt durch Hitze, Gährung und durch Säuren. Man sieht auch hieraus, wie die Melasse sich dadurch verschlechtert. Ginge die Veränderung des Zuckers nicht weiter als bis zu Stärkezucker, so würde die Melasse zur Darstellung von Weingeist noch gut bleiben, aber der Stärkezucker wird durch den Kalk in eine Säure verwandelt, und so in der Melasse grösstentheils zerstört.

Milchzucker.

Gährungsfähigkeit.

Obwohl Pallas die Erzeugung von Branntwein aus Milch genau beschrieben hat, so hat man doch angenommen, dass der Milchzucker nicht gährungsfähig sey. Hess gelang es aber kürzlich, Milch in einem hölzernen Gefäss ohne allen Zusatz zur Gährung zu bringen. Die von dem Gegohrenen abdestillirte Flüssigkeit gab einen eigenthümlich riechenden Alkohol, welcher Geruch von etwas Ammoniak herrührte, was, wie Döbereiner gezeigt hat, bei der Gährung sich entwickelt. Da nun jede Milch, die gährt, Alkohol erzeugt, und in der Milch nie ein anderer Zucker als Milchzucker gefunden wurde, so muss der Milchzucker gährungsfähig seyn. Unumstösslich dürfte der Schluss seyn, wenn auch mit reinem Milchzucker Versuche angestellt worden wären. (*Annal. der Pharmac. XXII.* 158; *Erdmann's Journ. XII.* 126.)

V.

Gentianin.

Ist nicht der bittere Bestandtheil der Gentiana.

H. Trommsdorff hat eine Untersuchung über das Gentianin geliefert, aus welcher sich ergiebt, dass dasselbe keinesweges der bittere Bestandtheil der Gentiana ist, wie Henry und Caventou angeben. 20 Pfund gepulverter Gentiana liess Trommsdorff mit Aether erschöpfen, den nach Verdunsten der Auszüge erhaltenen Rückstand mit Weingeist von 80% behandeln, wodurch ein Weichharz zurückblieb, und in den spirituösen Auszügen den Alkohol abdestilliren. Es wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, der mit kleinen Mengen Aether abgewaschen wurde, worauf das Gentianin in Form kleiner gelber Nadeln von bitterm Geschmack zurückblieb; noch weit bitterer aber schmeckte der bräunlich gefärbte davon abgegossene Aether, der aber beim Verdunsten einen ganz unkrystallinischen Rückstand hinterliess. Durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Alkohol und mit kaltem Aether, und zuletzt Krystallisiren aus einer heissbereiteten alkoholischen Lösung wurde das Gentianin in schönen schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die nun *völlig geschmacklos* waren. Das Gentianin ist also keineswegs die bittere Substanz der Gentiana, sondern ihr bittrer Geschmack gehört einem andern noch aufzusuchenden Körper an. Auf Lackmus zeigt das Gentianin keine Wirkung, im Kölbchen erhitzt, sublimirt es ohne Rückstand in gelben Nadeln, aber erst weit über dem Siedpunkt des Wassers. In Alkalien löst es sich leicht auf und bildet damit gelbe meist krystallisirbare Verbindungen. (*Annal. der Pharmac. XXI.* 135.)

Cetrarin.

Darstellung.

Die Darstellung des Cetrarins ist von Herberger verbessert worden. Gepülverte isländische Flechte wird eine halbe Stunde lang mit ihrem 4fachen Gewichte Alkohol von 0,883 ausgekocht, hierauf nach Erkalten durchgeseihet und ausgepresst, und mit soviel zuvor verdünnter Chlorwasserstoffs. das Dekokt versetzt, dass auf 1 Pfund Flechte 3 Drachmen Säure kommen. Hierauf wird der Flüssigkeit ihr $1\frac{1}{2}$faches Volum Wasser zugemischt, und das Gemisch über Nacht in einem verschlossenen

Ballon der Ruhe überlassen, und darauf der entstandene Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit seinem 200fachen Gewicht Alkohol ausgekocht, worauf das Cetrarin beim Erkalten herauskrystallisirt, und der noch im Alkohol zurückgehaltene Theil durch Concentriren u. s. w. der Auflösung zu gewinnen ist.

Eigenschaften.

Das reine Cetrarin erscheint wie weisses der Magnesia ähnliches Pulver oder in kleinen Kügelchen, an welchen man indessen ein krystallinisches Gefüge nicht erkennen kann. Es ist leicht, luftbeständig, geruchlos, und schmeckt besonders seine Auflösung höchst bitter. Gegen Reagenzpapiere verhält es sich neutral; bei einer Temp. von 125° C. bräunt es sich und bildet ein sauer reagirendes rothgelbes Oel, bei 160° wird es schwarz und hinterlässt eine aufgeblähete Kohle. 100 abs. Alkohol lösen in der Siedhitze 1,70 Gran Cetrarin, bei + 14° C. aber nur 0,28; Alkohol von 0,83 löst kochend nur 0,44, bei 25° 0,28, bei 14° nur 0,04 Th. C. auf. Noch schwerlöslicher ist es in Wasser, Schwefelalkohol, Aetherölen, Kreosot u. s. w., in Essigäther ist es löslicher, und 100 abs. Schwefeläther lösen in der Siedhitze 0,93, bei 14° 0,57; von gewöhnlichem Schwefeläther lösen in der Siedhitze 100 Th. nur 0,87, und bei 14° C. 0,50 auf. Fette Oele wirken nicht auf das Cetrarin. Durch Säuren wird das Cetrarin aus seinen Lösungen gefällt. Concentr. Schwefels. macht das Cetrarin erst gelb, dann braun, es entsteht eine Lösung, aus der Wasser eine ulminähnliche Substanz fällt; auch durch Phosphors. wird das Cetrarin nach und nach in diese Substanz umgewandelt, durch Salpeters. aber in ein gelbbräunliches Harz und Oxalsäure. Durch Chlorwasserstoffsäure

Cetrarinblau.

wird es bei gelinder Wärme in einen blauen Farbstoff, *Cetrarinblau* übergeführt, der in Wasser und Alkohol schwerlöslich ist, durch Alkalien schnell in Ulmin übergeführt wird, und in Schwefels. mit dunkelrother Farbe sich auflöst.

Cetrarinverbindungen.

Mit Salzbasen bildet das Cetrarin feste Verbindungen. In Alkalien löst es sich leicht auf, die Auflösungen verwandeln sich aber leicht in Ulmate. Die Verbindung des Cetrarins mit Silberoxyd hat Herberger analysirt, und darnach das Atomgewicht des Cetrarins bestimmt. Das Resultat ergab:

Silberoxyd	1 At.	1451,607	10,3888
Cetrarin	1 --	12521,073	89,6112
		13972,680.	100.

Hiernach wäre die Sättigungscapacität des Cetrarins nur

0,798, und es besässe, wenn diese Verbindung wirklich als eine neutrale zu betrachten ist, das grösste Atomgewicht unter den bis jetzt gekannten organischen Stoffen. Es ist gewiss zu wünschen, nach den bisher bekannt gewordenen Erfahrungen über das Cetrarin, dass dasselbe vom ärztlichen Publikum beachtet würde. (*Buchner's Repert. LVIII.* 97; *Annal. der Pharmac. XXI.* 137.)

Quassit.

Darstellung. Ueber die Darstellung des bittern Stoffs der Quassia sind bereits mehre Versuche von verschiedenen Chemikern angestellt worden, doch hat man den eigentlichen Bitterstoff dabei noch nicht in reinem Zustande erhalten. Wiggers in Göttingen hat sich daher mit Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt (*Annal. der Pharmac. XXI.* 40), und es ist ihm gelungen, den Bitterstoff der Quassia völlig rein darzustellen. Das zerschnittene Quassienholz wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, die Dekokte concentrirt man bis auf $\frac{3}{4}$ des Gewichts des angewandten Holzes, und lässt sie unter öfterm Umschütteln mit Kalkbrei in Berührung, den insbesondere das Pectin ausscheidet. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch ihr Schillern einen Gehalt an Aesculin zu erkennen giebt, wird zur Trockne verdunstet und mit Alkohol von 80 — 90 $\frac{0}{0}$ behandelt, wodurch die bittere Substanz, die Wiggers mit dem Namen *Quassit* bezeichnet, aufgelöst wird, und Gummi, Kochsalz, Salpeter u. s. w. zurückbleiben. Die Auflösung hinterlässt nach Verdunsten eine bittere gelbe hygroskopische krystallinische Masse, die in Wasser und Alkohol leichtlöslich ist, obwohl das reine Quassit in Wasser sehr schwer sich auflöst. Um aus dieser Masse dasselbe rein zu erhalten, wird sie in möglichst wenig absoluten Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit Aether vermischt, wodurch eine braune Masse sich abscheidet und die Auflösung verdunstet. Man wiederholt dies Verfahren, bis das Quassit farblos erscheint.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet das Quassit kleine weisse, undurchsichtige wenig glänzende Prismen. Zu der Krystallbildung ist aber Wasser nothwendig. Man erhält es krystallisirt, wenn seine Auflösung in Alkohol oder Aether auf Wasser verdunstet. Durch Verdunsten der Aetherlösung für sich erhält man es als einen durchsichtigen Firniss, der beim Begiessen mit Wasser weiss und

undurchsichtig wird. Der Geschmack des Quassit ist sehr bitter, wie das Holz, es ist luftbeständig und geruchlos. 100 Wasser von 120° C. lösen nur 0,45 Quassit auf; Salze erhöhen aber die Löslichkeit bedeutend. Die Lösung wird durch Gerbestoff gefällt, nicht durch Jod, Chlor, Sublimat, Eisen- und Bleisalze. Auch in Aether ist das Quassit schwerlöslich, in Alkohol löst es sich um so mehr, je wasserfreier derselbe ist, und in der Wärme mehr als in der Kälte. Die Lösungen verhalten sich gegen Reagenzpapier indifferent. Säuren und Alkalien vermehren zwar die Löslichkeit des Quassits, doch werden sie dadurch nicht neutralisirt. In concentr. Schwefelsäure löst sich das Q. unverändert auf und wird durch Wasser daraus wieder gefällt, beim Erhitzen aber wird es durch die Säure verkohlt. Concentr. Salpetersäure löst das Quassit ebenfalls unverändert auf, beim Erhitzen wird es dadurch in Oxalsäure verwandelt. Es enthält kein chemisch gebundenes, wohl aber 1,76 $\frac{0}{0}$ hygroskopisches Wasser. Seine Zusammensetzung nach der Analyse ist:

Kohlenstoff	20 At.	.	1528,80	66,912
Wasserstoff	25 —	.	155,99	6,827
Sauerstoff	6 —	.	600,00	26,261
			2284,79.	100.

Phloridzin.

Zweckmässige Darstellungsweise.

Nach Apotheker **Boullier** zu Sussy (*Dept. Loire*) kann man das Phloridzin, welches sich in mehren Fällen als ein treffliches Fiebermittel bewährt hat, am besten auf folgende Weise darstellen. Die Rinde von kräftigen und gesunden Wurzeln von Aepfelbäumen lässt man zweimal, jedesmal eine halbe Stunde lang, mit Wasser auskochen und die Dekokte 30 Stunden lang ruhig stehen; nach dieser Zeit hat sich eine Menge dunkelroth gefärbtes Phloridzin abgeschieden. Dieses vermischt man mit seiner Gewichtshälfte Thierkohle, und lässt es mit einer hinreichenden Menge Wasser kochen, heiss filtriren, und das nachher ausgeschiedene Phloridzin noch 2—3 mal auf dieselbe Weise mit Thierkohle behandeln. Das letztemal lässt man es aber in ein durch heisses Wasser warm gehaltenes Gefäss filtriren, um eine bessere Krystallisation zu erhalten.

In reinem Zustande erfordert das Phoridzin 1016 Th. Wasser zur Auflösung, von heissem Wasser aber nur sein gleiches Gewicht. Alkohol nimmt bei gewöhnlicher Temp.

die Hälfte seines Gewichts auf, und die Auflösung schäumt stark, in heissem Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich, in Aether aber fast unlöslich. In Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe, in Kali und Natron aber farblos. (*Journ. de Chim. med.* 3 *Ser. III.* 181. 336.)

Phyllirin.

Neue Substanz in der Steinlinde.

In der Steinlinde (*Phyllirea media, angustifolia* und *latifolia*) entdeckte der verstorbene Apotheker Carbocini bereits 1825 eine eigenthümliche Substanz, die sich gegen Fieber sehr wirksam bewies, aber erst kürzlich hat er das Nähere darüber bekannt gemacht. (*Gazz. eclettica di Chimia etc. Novbr.* 1836; *Buchn. Repert. LVIII.* 323.) Die Darstellung des Phyllirins ist folgende: 20 Pfund der gröblich gestossenen Rinde werden mit 120 Pfund Wasser, und dann wieder mit 60 Pfund ausgekocht, die Dekokte auf 20 Pfund eingeengt, mit Eiweiss geklärt, dann mit Kalkmilch übersättigt, so dass Cucumäpapier gebräunt wird, worauf man das Ganze in einem irdenen Topfe 20—30 Tage lang ruhig stehen lässt, dann decantirt, und den Rückstand auf einem Colatorio sammelt und gelinde auspresst, trocknet, pulvert, und mit 3 Pfund Alkohol auskocht, nach Erkalten wird der Alkohol abfiltrirt und das Auskochen mit Alkohol nochmals wiederholt. Die sämmtlichen Tincturen werden mit $1\frac{1}{2}$ Unzen Thierkohle 24 Stunden lang digerirt, worauf man filtrirt, von dem Filtrate $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestillirt, zu dem Rückstande 6 Pfund Wasser mischt, und nun so lange dest., als noch Alkohol übergeht. Man lässt dann den Apparat erkalten, bringt den Inhalt auf ein Colatorium von feinem Baumwollenzeug, und lässt gut abtropfen. Man erhält so das Phyllirin als eine silberglänzende Masse, die getrocknet in einem Stücke von dem Tuch sich ablösen lässt. Ist es gefärbt, so löst man es nochmals in kochenden Wasser auf, und erhält es nach Erkalten schön weiss. Die Ausbeute beträgt ohngefähr 60 Drachmen.

Im reinen Zustande bildet das Phyllirin silberglänzende Schuppen. In 1 Unze kochenden Wasser lösen sich über 12 Gran auf, beim Erkalten fällt aber fast alles wieder nieder. In Alkohol ist es löslich, und die Lösung schmeckt sehr bitter. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht aufgenommen; wird es warm darin aufgelöst, so kry-

stallisirt es beim Erkalten wie aus reinem Wasser. Eben so verhält es sich mit alkalisirtem Wasser. Durch concentr. Schwefels. wird es unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe aufgelöst, und mit Salpeters. erhitzt unter heftiger Reaction in eine gelbe wachsartige Substanz verändert, ohne dass sich Oxalsäure bildet.

In den Blättern der Steinlinde ist das Phyllirin in geringer Menge enthalten, aus 6 Pfunden derselben liessen sich kaum 4 Gran darstellen.

Lepidin.

Neuer Stoff in *Lepidium Iberis.*

Mit dem Namen *Lepidin* bezeichnet Leroux, Apotheker zu Vitri la Française und Dr. Cagnon einen bittern fiebervertreibenden Stoff, den sie in *Lepidium Iberis*, eine zu den Cruciferen gehörenden Pflanze, aufgefunden. Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieser Substanz ist uns noch nichts weiter bekannt geworden. (*v. Froriep's Neue Notizen I.* 80.)

Bitterer Stoff in den Oelbaumblättern.

Nach Landerer soll man auch in Griechenland die Blätter des Oelbaums gegen intermittirende Fieber mit vielem Erfolg anwenden. Schon Pelletier und Pallas stellten eine Untersuchung derselben an, die aber keine erheblichen Resultate lieferte. Landerer hat nun einen dem Salicin ähnlichen Stoff in den Blättern gefunden, den er aus dem mit verdünnter Essigsäure dargestellten Auszuge des spirituösen Extractes der Blätter bereitete, indem dieser Auszug durch essigs. Blei gereinigt wurde. Er krystallisirt aus der essigs. Auflösung in kleinen höchst bitterschmeckenden Nadeln, und wird durch Erhitzen zerstört. Zu bedauren ist, dass L. nicht mehr von den Eigenschaften dieser Substanz mittheilt. (*Buchn. Repert. LVII.* 205.)

VI.

Alkaloide.

Morphin.

Essigsaures Morphin.

Wenn man Morphin mit *verdünnter* Essigsäure behandelt, so färbt sich beim Verdunsten die

Flüssigkeit zuletzt braun, und um so mehr, wenn das angewandte Morphin opiumhaltig ist. Kukla in Wien giebt in Baumgarten's Zeitschrift Bd. IV. folgendes Verfahren an, ein schönes essigs. Morphin darzustellen. Krystallisirtes feinzerriebenes Morphin wird mit Essigsäure von 1,067 spec. Gew. zu einem steifen Brei angerieben, den man an der Luft trocknen lässt. Man erhält ein blendend weisses Pulver, ist dieses noch nicht gehörig gesättigt, so setzt man noch etwas Essigsäure hinzu und wiederholt die beschriebene Procedur.

Zur Darstellung eines krystallisirten essigs. Morphins wird krystallinisches zerriebenes Morphin mit 5 – 6 Alkohol von 1,840 spec. Gew. in einem Kolben zum Sieden erhitzt, dann concentr. Essigsäure von 1,039 spec. Gew. zur Auflösung und Neutralisirung des Morphins zugesetzt, die Flüssigkeit nach Erkalten filtrirt und mit ihrem 6fachen Volum Aether vermischt, wodurch das essigs. Morphin als blendend weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Wenn man aber den Aether über die Auflösung schichtet, so scheidet sich das Salz nach einiger Zeit in durchsichtigen langen Prismen ab.

Atropin.

Darstellung. Ueber das Atropin hat W. Richter eine Abhandlung (in *Erdmann's Journ. XI.* 29) bekannt gemacht, die die Darstellung desselben betrifft. Ein kaltbereiteter Auszug aus 8 Pfund der Wurzeln wird mit Bierhefe in Gährung gesetzt, darauf colirt, zum Kochen erhitzt filtrirt und zur Syrupsdicke verdampft, und dann mit 8 Unzen Aetzammoniak vermischt, und hierauf mit Weingeist digerirt. Die spirituöse Auflösung wird durch ein Filter vom Ungelösten getrennt, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt, der Rückstand mit 2 Unzen Aetzammoniakflüssigkeit vermischt, und dann mit 1 Pfund Alkohol, worauf man eben so viel Aether zusetzt, wodurch das Pseudotoxin sich abscheidet. Von der abfiltrirten fast wasserklaren Tinctur wird der Aether und Weingeist abdestillirt, und der Rückstand mit Aetzammoniak umgerührt, wodurch das Atropin als ein gelblich brauner Niederschlag sich absondert, welchen man unter wenig Wasser im Wasserbade schmilzt, und dadurch vom anhängenden Ammoniak befreiet, und mit sehr verdünnter (mit 19 Wasser) Schwefelsäure sättigt, ¼ des Gewichts des unreinen Atropins ausgewaschene Blut-

laugenkohle zusetzt, aufkocht und filtrirt. Das Filtrat wird verdampft bis zum Erscheinen kleiner Krystalle, alsdann mit Aetzammoniak vermischt, wodurch das Atropin als ein völlig weisser Niederschlag sich absondert. Es ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol leichtlöslich, und die Auflösung in Alkohol gesteht beim Verdampfen zu einer gallertartigen Masse, die einen Theil Alkohol fest zurückhält. Mit Säuren giebt es Krystalle von nicht konstanter Krystallbildung, die bald Wasser anziehen und zu einer syrupsartigen Masse zerfliessen.

Atropasäure.

Wenn man die bei dem Fällen des Atropins abfiltrirten ammonialischen Flüssigkeiten zur Entfernung des Ammoniaks kocht, mit Kalihydrat sättigt, mit Thierkohle entfärbt, fast zur Trockne abraucht, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und zur Krystallisation hinstellt, so bekommt man die Atropasäure in langen Krystallen. Ob sie eine eigenthümliche Säure ist, müssen fernere Untersuchungen zeigen.

Blauschillerstoff.

Zieht man die zur Entfärbung des Atropins gebrauchte Kohle mit Alkohol aus und filtrirt, so erhält man nach Verdunsten des Alkohols eine gelbe amorphe Substanz, die in Wasser und Alkohol löslich, nicht aber in Aether, und deren Auflösung blau schillert, was durch Zusatz von Ammoniak noch erhöht wird.

Fagin.

NeueVersuche

In den Bucheckern haben bekanntlich Buchner und Herberger ein dem Coniin analoges Alkaloid gefunden, das Fagin. Es besitzt eine gelbe Farbe, klebrige Consistenz, und liess sich nicht farblos, vielweniger krystallinisch erhalten, auch gelang es nicht völlig, neutrale krystallisirte Verbindungen damit zu bewirken. Es riecht widerlich betäubend, schmeckt bitterlich kratzend, und ist ein narkotisches Gift. Ohne die Versuche Buchner's und Herberger's zu kennen, hat Barthol. Zanon mit der Untersuchung der Bucheckern sich beschäftigt. (*Gazz. eclectt.* 1836. *Septbr.; Buchn. Repert. LVII.* 382.) Das mit dem ausgepressten Samenrückstande durch Wasser erhaltene Dekokt wurde mit Kalkhydrat behandelt, wodurch eine gelbe Substanz abgeschieden wurde, die zum Theil in der Flüssigkeit sich auflöste, zum Theil niederfiel. Das Ganze wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, und dann mit Alkohol

behandelt, nach dessen Verdunsten eine alkalisch reagirende gelbe fettig anzufühlende Substanz hinterblieb; sie schmeckt süsslich, verbindet sich mit Säuren, und das schwefelsaure Salz krystallisirt in kleinen unregelmässigen Prismen und ist in Wasser und Alkohol löslich.

Narkotin.

Einwirkung v. Salpetersäure.

Die Farbenerscheinung, welche nach Couerbe ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure mit Narkotin hervorbringt, und die C. einer Oxydation des Narkotins zuschreibt, findet nach Mialhe auch mit Salpetrichtsalpetersäure statt. Narkotin färbt sich mit dieser Säure schön carmoisinroth, unter Erwärmen entstehen starke röthliche Dämpfe, das Gemenge fängt Feuer und giebt eine schöne weisse oft einen Schuh hohe Flamme. Die Entflammung dauert ohngefähr eine Secunde, und die ganze Reaction kaum eine Minute. Ein schwärzlicher kohliger Rückstand und Weltherisches Bitter bleiben zurück. Am besten gelingt die Reaction mit 1 — 2 Gran Narkotin und der doppelten Menge Salpetersäure; aber auch mit Spuren von Narkotin ist sie noch erkennbar.

Veratrin.

Darstellung.

Nach Righini lässt man 4 Pfund Sabadillsamen drei Tage lang mit 20 Pfund Wasser digeriren, und darauf nach gehöriger Zerkleinerung noch zweimal mit eben so viel Wasser, dem man einmal ½ Unze, das zweitemal 2 Drachmen Weinsteinsäure zugesetzt hat, auskochen. Die sämmtlichen Auszüge werden dann eingeengt und mit 1 Pfund Ammoniakflüssigkeit vermischt, und nach fünftägiger Ruhe sammelt man den Niederschlag auf einem Filter. Die abgelaufenen Flüssigkeiten werden bis zur Syrupsconsistenz verdunset, mit ½ Pfund Ammoniakflüssigkeit vermischt, und nach zweitägiger Ruhe der entstandene Niederschlag ebenfalls auf einem Filter gesammelt. Die Niederschläge werden getrocknet, mit ½ Unze reiner Thierkohle vermischt, und mit 2 Pfund Alkohol von 40° digerirt, darauf filtrirt, und der Rückstand nochmals mit 1 Pfund Alkohol behandelt. Die geistigen braunen Tincturen setzen nach Erkalten eine weisslichte pulvrige Materie ab. Von den Tincturen destillirt man ohngefähr 30 Unzen Alkohol ab, giebt den Rückstand in eine Porcel-

lanschale zum Verdunsten, und erhält eine Masse, die ein bräunliches Pulver giebt. Die Ausbeute beträgt ohngefähr 2 Drachmen und ist das sogenannte *medicinische Veratrin* nach Soubeiran. (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 520.)

Ueber die Darstellung ähnlicher medicinischer Alkaloidgemische von Veratrin, Helleborin, Delphinin und Aconitin s. Turnbull in *Buchn. Repert. LXI.* 270.

Jervin.

Neues Alkaloid aus *Veratrum album.*

In den Wurzeln von *Veratrum album* (*Rad. Hellebor. alb.*) hat Eduard Simon in Berlin ein neues Alkaloid entdeckt, welches auf folgende Weise dargestellt wird. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit chlorwasserstoffsaurem Wasser ausgekocht, und die Auflösung mit reinem kohlensaurem Natron, welches kein schwefels. Natron enthalten darf, gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, durch Kohle entfärbt, und der Alkohol bis auf einen kleinen Rückstand abdestillirt, worauf letzter zu einer krystallinischen Masse erstarrt, woraus man durch Auspressen das nicht krystallisirte Veratrin entfernt; wenn der ausgepresste Kuchen nochmals mit Spiritus angefeuchtet und gepresst wird, so erhält man die neue Base ziemlich rein. Die ausgepresste Flüssigkeit enthält beide Basen. Um den Antheil der neuen daraus abzuscheiden, verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne, und kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die neue Base bildet mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Salz, das beim Erkalten niederfällt, während schwefels. Veratrin gelöst bleibt. Aus der schwerlöslichen schwefels. Verbindung kann durch Kochen mit kohlens. Natron die neue Base abgeschieden werden. E. Simon nennt diese neue Base *Jervin*, die Spanier belegen das Gift aus den *Hellebor. alb.*, nach C. Bauhin *Pinax Thaetr. botanic p.* 186 mit dem Namen *de Balastera* oder *de Jerva.* Die ausgezeichnetste Eigenschaft des Jervins ist, dass es mit Schwefels., Salpeters. und Chlorwasserstoffs. schwerlösliche Verbindungen bildet; mit Essigs. und Phosphors. giebt es aber leichtlösliche. (*Poggend. Annal. XLI.* 569.)

Chinin.

Chininsulfat u. Jodkalium.

Ueber die gegenseitige Einwirkung von Jodkalium und Chininsulfat hat Inglis bereits Versuche angestellt, genauere aber hat kürzlich Righini unternommen. Wenn eine Auflösung von 24 Jodkalium und 20 Chininbisulfat in 8 Th. Wasser jedes, vermischt werden, so entsteht eine blasse Safranfarbe und nach und nach Trübung, es setzt sich ein rothbraunes Pulver ab, und die Flüssigkeit hat ihre Bitterkeit verloren. Der Niederschlag ist scharf bitter, in kaltem Wasser schwerlöslich, in Wasser von 60° R. löst er sich völlig auf, nach einiger Zeit verliert er seine Farbe, und es entwickelt sich ein Geruch nach Jod. In Alkohol ist er leichtlöslich. Zusammensetzung:

Jodwasserstoffsäure . . .	30
Chinin	50
Jod	20
	100.

Reignier, Pelletier und Allier haben schon früher ähnliche Beobachtungen gemacht. Diese Chininverbindung mit Jod dürfte in scrophulösen und verwandten Krankheiten die Aufmerksamkeit der Aerzte verdienen. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 117. 119.)

Gerbesaures Chinin.

Das gerbesaure Chinin wird nach Landerer in Griechenland von vielen Aerzten mit Erfolg gegen Wechselfieber gebraucht und dem schwefels. Chinin vorgezogen. (*Buchn. Repert. LX.* 248.)

VII.

Fibrin, Eiweiss und Gallerte.

Fibrin.

Eine ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung des Faserstoffs, des Eiweiss und der Gallerte verdanken wir Mulder. (*Poggend. Annal. XL.* 253.)

Fibrin im arteriellen Ochsenblut giebt durch Verbrennen 8,6 % Asche, auch enthält es Schwefel, der bei der Analyse als Schweflichtsäure ausgetrieben wird; abgesehen hiervon besteht das Fibrin aus:

Stickstoff . . .	15,462
Kohlenstoff . . .	53,019
Wasserstoff . . .	6,828
Sauerstoff . . .	24,691
	100.

Lässt man bei 15° über trocknes Fibrin trocknes Salzsäuregas strömen, und dann atmosphärische Luft, bis keine weissen Dämpfe sich mehr bilden, so erhält man eine Zusammensetzung von

		Wasserstoff	
Salzsäure .	6,711	0,1839	1
Fibrin .	93,289	6,2130	34
	100.		

Im Fibrin sind daher wahrscheinlich 34 oder 68 At. Wasserstoff enthalten.

Wird die Auflösung von Fibrin in sehr verdünnter Aetzkalilauge mit Essigsäure versetzt, bis etwas Fibrin gefällt ist, und dann basisch essigs. Bleioxyd zugesetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von *Subfibras plumbi*, der folgende Zusammensetzung besitzt:

		Sauerstoff	
Bleioxyd .	30,63	2,196	1
Fibrin .	69,73	17,439	8
	100.		

Das Atomgewicht des Fibrins ergiebt sich hiernach zu 6315,6 und seine Formel zu $Az_{11}\ C_{44}\ H_{68}\ O_{16}$. Die Salze des Fibrins lassen sich leicht auf die erwähnte Weise durch Fällen der neutralen Kalilösung darstellen. Die Fibrate von *Kali*, *Natron*, *Ammoniak*, *Kalk* und *Baryt* sind löslich. Auch vereint es sich in mehren Verhältnissen mit Basen.

Fibrin aus venösem Ochsenblut verhält sich dem vorigen wesentlich gleich.

Die Analyse des *Seidenfibrins* nach Abzug der festen Materie der Asche ergab:

Stickstoff	17,668
Kohlenstoff	49,107
Wasserstoff	6,503
Sauerstoff	26,722
	100.

Durch Behandeln mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, deren Zusammensetzung:

		Wasserstoff	
Salzsäure .	6,962	0,1907	1
Seidenfibrin .	93,038	6,0475	$31\frac{1}{2}$
	100.		

Bei 2 At. Salzsäure ist der Wasserstoff des Seidenfibrins $31\frac{1}{2}$ oder $= \frac{1}{2} \times 63$ mal der der Säure. Die Zusammensetzung der Ammoniakverbindung ist:

		Wasserstoff	
Ammoniak .	1,73	0,302	1
Seidenfibrin .	98,27	6,387	21
	100.		

Wird die Zahl 21 dreimal genommen, so erhält man ebenfalls 63. Die Formel für das Seidenfibrin ist sonach $Az_{12}\ C_{39}\ H_{63}\ O_{16}$. Wir sehen zugleich, dass es bei organischen Stoffen, die ein grosses Atomgewicht haben, nie überflüssig ist, die Quantität Wasserstoff durch eine Wasserstoffsäure zu bestimmen, und also die Atomenzahl, welche sich aus der Analyse ergiebt, zu controliren. So kann die Ammoniakverbindung auch den Stickstoffgehalt controliren. Sie besteht aus:

		Stickstoff	
Ammoniak .	1,73	1,4279	1
Seidenfibrin	98,27	17,2660	12
	100.		

Das Seidenfibrin ist also nicht mit dem des Blutes identisch.

Eiweiss

Das *Seideneiweiss*, dargestellt durch Auskochen von weisser Seide mit Wasser, Verdampfen zur Trockne, und Abwaschen und Behandeln mit Alkohol, gab nach Abzug der 11 $\frac{0}{0}$ betragende Asche

Stickstoff . . .	15,456
Kohlenstoff . . .	54,005
Wasserstoff . . .	7,270
Sauerstoff . . .	23,269
	100.

Eiereiweiss, mit Wasser zerrieben, filtrirt, aufgekocht, und das Coagulum mit Wasser ausgewaschen, gab 2,03 $\frac{0}{0}$ Asche und die Analyse:

Stickstoff . . .	15,696
Kohlenstoff . . .	53,960
Wasserstoff . . .	7,052
Sauerstoff . . .	23,292
	100.

Durch Salzsäuregas fand sich das Atomgewicht zu 3942, oder das Doppelte 7884. Zuverlässiger wurde dieses controlirt durch die Analyse des *Silberoxyd-Albuminats*, erhalten durch Präcipitation von frischem Eiweiss mit salpeters. Silberoxyd. Dieses bestand aus:

Silberoxyd .	16,15	1,1113	1
Albumin .	83,85	19,2780	17
	100.		

Das Atomgewicht ist sonach 7538, die Sättigungscapa-

cität $\frac{1}{17}$ des Sauerstoffgehaltes. Hiernach berechnet sich die Formel $Az_{13}\ C_{53}\ H_{84}\ O_{17}$. Zur Analyse war getrocknetes coagulirtes, zur Bildung des Silbersalzes aber nicht coagulirtes Eiweiss angewandt. Da beide dasselbe Atomgewicht gaben, so suchte Mulder zu erforschen, ob die eine Art vielleicht eine polymerische Modifikation der andern sey. Da nun Säuren das Eiweiss coaguliren, so müsste, wenn statt des neutralen ein sehr saures salpeters. Silber angewandt würde, sich der Eiweissstoff im coagulirten Zustande mit dem Silberoxyde verbinden, und so vielleicht eine von der ersten verschiedene Verbindung erhalten werden. In der That ergab die Analyse:

Silberoxyd . . .	8,84
coagulirtes Eiweiss .	91,16
	100.

Das coagulirte Eiweiss ist also wirklich eine polymerische Modifikation des ungeronnenen, das Atomgewicht des coagulirten, aus der Analyse gefolgert, ist 7426. Für die Zusammensetzung des coagulirten würde die Formel seyn $Az_{26}\ C_{106}\ H_{168}\ O_{34}$, für die des nicht coagulirten $Az_{13}\ C_{53}\ H_{84}\ O_{17}$. Das *Eiweiss des Menschenblutes* hat wesentlich dieselbe Zusammensetzung und giebt dieselben Albuminate wie das des Eier- und Seideneiweisses. Es scheint daher nur eine Art Eiweiss zu geben.

Albuminate. Die Salze des Eiweissstoffs sind leicht darzustellen. Das *Kali-* und *Natronsalz* erhält man durch Zufügung der Basen zu gereinigtem Eiweiss und Eindampfen. Das *Kalk-* und *Barytsalz* sind löslich. Das *neutrale Kupferalbuminat* ist löslich, das saure aber unlöslich; durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes wird das Albuminat wieder in die Modifikation verwandelt, die das doppelte Atomgewicht hat.

Gallerte. Die *Gallerte von Hirschhorn*, *Fischleim* oder *Hausenblase* und *Seidengallerte* haben wesentlich dieselbe Zusammensetzung, nach Abzug der Asche. Die Analyse gab:

	Gallerte von Hirschhorn	Fischleim	Seide
Stickstoff .	18,350	18,313	19,190
Kohlenstoff .	50,048	50,757	49,491
Wasserstoff .	6,477	6,644	6,357
Sauerstoff .	25,125	25,286	24,962
	100.	100.	100.

Die Sättigungscapacität ist schwierig zu bestimmen, da keine eigentliche Basis mit der Gallerte eine fällbare Verbindung liefert. Wird die Gallertauflösung mit schwefels. Ei-

senoxyd gekocht, so entsteht ein rothgelbes Coagulum, in welchen ein *Sulfas sexferricus* *) mit der Gallerte verbunden ist. Die Zusammensetzung ist:

Gallerte	43,39
Eisenoxyd . . .	44,65
Schwefelsäure . .	11,91
	100.

Die Formel der Gallerte ist $Az_{12}\ C_{37}\ H_{53}\ O_{14}$, ihr Atomengewicht 5652,29, und die Sättigungscapacität 1,77.

Ohnerachtet der Gleichheit der Zusammensetzung der Gallerte aus verschiedenen Körpern, bieten sich doch einige kleine Abweichungen dar. Hirschhorngallerte, die bei 125° getrocknet, ganz weiss geblieben war, konnte durch Kochen mit Wasser nicht wieder in Gallerte verwandelt werden. Die Körnchen dehnten sich aus, wurden aber nicht klebrig und lösten sich nicht. Eben so verhielt sich Seidengallerte. Fischleimgallerte behielt nach dem Trocknen ihre Löslichkeit. Die getrocknete Seidengallerte lässt sich leicht pulvern, die von Hirschhorn aber ist so hart, dass sie Glas ritzt. Bei Annahme einer neuen Gallertart dürfte man sich aber nicht auf diese Art Eigenschaften stützen, und daher will Mulder das *Chondrin*, nach Müller, nicht als eigenthümlichen Körper gelten lassen.

Durch fortgesetztes Kochen wird die Gallerte wesentlich verändert. In einer klaren Seidenabkochung, die ganz frei von Eiweiss ist, bringt essigs. Blei keinen Niederschlag hervor; in der lange Zeit gekochten Gallertauflösung aber entsteht durch bas. essigs. Bleioxyd ein Niedersclag, bestehend aus:

		Sauerstoff	
Gallerte .	56,61	16,898	5,5
Bleioxyd .	43,39	3,111	1,0
	100.		

Die Analyse der lange gekochten Gallerte nach Abzug der Asche gab:

Stickstoff . . .	16,321
Kohlenstoff . . .	47,456
Wasserstoff . . .	6,084
Sauerstoff . . .	30,139
	100.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass wenn das Blei-

---

*) Vergl. die Versuche von Dr. Mitscherlich in diesem Berichte unter Kupfer.

d. Red.

salz *Gelatinas triplumbicus* ist, das Atomgewicht der gekochter Gallerte 3638, die Sättigungscapacität 2,748, und die Formel $Az_7 C_{23} H_{35} O_{11}$. Letzte würde ergeben:

Stickstoff . . .	16,96
Kohlenstoff	47,57
Wasserstoff . . .	5,91
Sauerstoff	29,76
	100.

Die vorstehende Untersuchung führt zu den Schlüssen, dass man vom *Fibrin* zwei Arten annehmen müsse, wovon die eine in den niedern Organismen vorkomme, diese, das Seidenfibrin, nennt Mulder *Fibroin*.

Der Eiweissstoff hat eine allgemeine Verbreitung im organischen Reiche, und ist in seiner Zusammensetzung wie in seinen Eigenschaften vom Fibrin verschieden. Fibrin bei 130° getrocknet und dann mit concentr. Essigs. behandelt, schwillt an, wird durchscheinend, und in dieser Säure oder in Wasser durch Wärme aufgelöst, Eiweissstoff, eben so behandelt, nicht. Von der Gallerte darf wahrscheinlich nur eine Art im Thierreich angenommen werden, die der niedern Thierordnungen hat jedoch einige abweichende Eigenschaften, wohin z. B. die Bildung einer weniger festen gallertartigen Masse beim Abdampfen gehört.

Analyse der Seide.

Die schnellste Methode zur Analyse der Seide dürfte jetzt folgende seyn: Man koche die Seide mit concentr. Essigsäure, der ungelöste Rückstand ist Fibroin. Die sauren Flüssigkeiten werden verdampft, und mit Alkohol behandelt, welcher Harz, Wachs und Fett auszieht, und Gallerte und Eiweissstoff zurücklässt, die man durch Auskochen mit Wasser trennt.

VIII.

Paracyan.

Bildung.

Der braune Körper, welcher durch Selbstzersetzung concentr. Blausäure, oder eine Auflösung von Cyangas in Alkohol entsteht, giebt nach Erhitzen ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver, welches die nämliche Zusammensetzung hat, wie das gasförmige Cyan, nach Versuchen von Johnston. Dieselbe Zusammensetzung hat auch das schwarze Pulver, welches entsteht, wenn trocknes Cyanquecksilber bis zur vollständigen Zersetzung geglühet wird. Diesen braunen Körper nennt Johnston *Paracyan*. Die Zusammensetzung des braunen durch Zer-

setzung der Blausäure entstandenen Körpers ist $N_4 C_3 H_2 + 2 H_2 O$, und seine Verwandlung in Paracyan scheint auf folgende Art vor sich zu gehen. Es entwickelt sich dabei nur kohlens. Ammoniak und Wasser, also aus $N_4 H_3 C_2 + 2 H_2 O$ entsteht $N_2 C_2 + N_2 H_6 + CO_2$.

Azulminsäure.

Boullay's Azulminsäure kann deshalb nicht $N_4 C_5 H_2$ seyn, sondern $N_4 C_3 H_2$.

Paracyan und Schwefels.

In concentr. Schwefels. löst sich das Paracyan auf, und diese Auflösung scheint mit Quecksilberoxyd eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Paracyansäure.

Durch Behandeln des Absatzes aus Blausäure mit Salpetersäure, erhält man eine Auflösung, aus welcher Wasser ein gelbes Pulver niederschlägt, welches eine eigenthümliche Säure ist, die Johnston *Paracyansäure* nennt. Sie hat die Formel $N_8 C_8 O$, und bildet neutrale und saure Salze. (*Annalen der Pharmac. XXII.* 280.)

Officinelle Blausäure- und Blausäure-Wässer.

Prüfung des Gehalts.

Das salpeters. Silber ist bekanntlich eins der vorzüglichsten Reagentien auf Blausäure. Duflos giebt folgende Methode an, dasselbe anzuwenden. (*Pharmaceut. Centralbl.* 1837. 559.) Man bereitet eine Auflösung von $6\frac{1}{2}$ kryst. salpeters. Silber in $93\frac{1}{2}$ Wasser, und eine andere Auflösung von $2\frac{1}{4}$ geglüheten Kochsalz in $97\frac{3}{4}$ Wasser.

Behufs *Prüfung der Blausäure* wiegt man in ein mit gutem Glasstöpsel versehenes 2 Unzen-Glas $\frac{1}{2}$ Unze dest. Wasser und 100 Gran Blausäure, und setzt so lange von obiger Silberlösung hinzu, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, oder als bei einem neuen Zusatz einer kleinen Portion des Reagens noch eine Trübung entsteht. Man wiegt dann, wie viel von der Silberlösung verbraucht ist, und findet darnach den Gehalt der Blausäure. 100 Gran der Silberauflösung entsprechen *einem* Gran reiner wasserleeren Blausäure.

Bei der *Prüfung des Bittermandelwassers* wiegt man 1000 Gran des zu prüfenden Wassers ab, setzt dazu 1 Drachma Aetzammoniakflüssigkeit, dann 250 Gran der obigen Silberauflösung, und nach Umschütteln so viel reine Salpetersäure zu, bis diese vorwaltet. Der vom Niederschlage

abfiltrirten Flüssigkeit setzt man hierauf tropfenweise so lange von der erwähnten Kochsalzlösung zu, als dadurch noch eine Trübung hervorgebracht wird, bestimmt das Gewicht dieser Menge der Kochsalzlösung, und zieht dasselbe von der Silberauflösung ab. — Gesetzt, die verbrauchte Menge der Kochsalzauflösung betrage 77 Gran, so sind nur 173 Gran Silbersolution in Rechnung zu bringen, und das untersuchte Wasser musste hiernach 0,173 Gran Blausäure enthalten, was im Durchschnitt der Gehalt ist eines nach Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe sorgfältig bereiteten Wassers, und eine Unze eines solchen entspricht 32 Gran officineller, nach der Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe bereiteter Blausäure von 2¼ Procent. Die Prüfung des Bittermandelwassers nach jedesmaliger Bereitung ist gewiss sehr nothwendig, da der Gehalt desselben je nach dem Destillationsverfahren so sehr wechselt. Würde der Gehalt zu schwach seyn, so liesse er sich dann durch verhältnissmässigen Zusatz von Bittermandelöl, dessen Cyangehalt vorher auf obige Weise bestimmt worden war, rectificiren.

Die Blausäure nach der Preuss. Pharmacopoe.

Die Preuss. Pharmacopoe schreibt bekanntlich zur Darstellung der Blausäure 6 Destillat auf 1 *Kali borussicum* vor. Bei einer vollständigen Zersetzung des in dem blausauren Eisenkali enthaltenen Cyankaliums, wozu die vorgeschriebene Menge der Phosphorsäure auch hinreicht, und Vermeidung alles Verlustes würde hierdurch ein Produkt von mindestens 4% Blausäuregehalt entstehen. Das Cyankalium wird aber nach Gay-Lussac nur zu ⅔ zersetzt, daher und bei dem unvermeidlichen Verlust 2¼% das höchste ist, auch bei dem sorgfältigsten Verfahren, was man an Blausäuregehalt erhält, und häufig wird man nur 1½% erhalten, ohne eben grosse Schuld des Präparates. Es ist daher gewiss zu rathen, das Destillat vor der weitern Verdünnung mit Spiritus erst auf angezeigte Weise zu prüfen.

Melam.

Bei der trocknen Destillation von Schwefelcyanammonium entsteht bekanntlich nach Liebig ein Körper, den er *Melam* nennt, und der der stickstoffreichste unter den bekannten, neutral ist, aber durch Einwirkung von Säuren und Alkalien eine Reihe neuer Körper bildet, von welchen drei, das Melamin, Ammelin und Ammoniak, Salzbasen, die beiden andern Cyanursäure und Cyansäure sind. Das Ammelid

Melam, Zersetzung.

steht zwischen beiden in der Mitte. Die Bildung des Melamins, Ammelins und Ammoniaks aus dem Melam dürfte genügend bekannt seyn, nicht so ist es aber mit der Bildung der Cyanursäure. Liebig beobachtete bereits, dass die Umwandlung in Cyanursäure nicht unmittelbar vor sich gehe, sondern dass es noch eine Zwischenstuffe geben müsse, die sich vor der Cyanursäureentstehung bilde.

Bekanntlich zerfällt das Melam durch Kochen mit Kali, oder durch Auflösen in Salzsäure, oder in verdünnter Salpeters., indem 2 At. Wasser hinzutreten, in Melamin und Ammelin. Letztes liefert durch Behandlung mit starken Säuren Ammelid. Ammelid und Ammelin werden aus ihren sauren Auflösungen durch kohlens. Alkalien weiss gefällt. Knapp in Giessen hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bildung der Cyansäure aus dem Melam zu erforschen.

Bildung von Cyanursäure.

Wenn Melam in Salpeters. von 1,49 spec. Gew. aufgelöst wird, wobei man nur mässig erwärmen darf, um alle Bildung von Cyanursäure zu verhindern, so erstarrt nach dem Abkühlen die dünnflüssige nur von Salpetrichtsäure gelb gefärbte Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, die man mit Wasser auswäscht; diese Flüssigkeiten geben nach Verdunsten salpeters. Ammoniak und schöne Krystalle von salpeters. Ammelin. Der Niederschlag, der beim Erkalten der salpeters. Auflösung sich bildet, stellt getrocknet eine erdige, gelblich weisse Masse dar; ist in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich; in Schwefels., Salpeters. und Salzs., so wie in Aetzkali ist er löslich, Ammoniak aber nimmt nur eine unbedeutende Menge, und Essigs. keine Spur davon auf. Es gelang nicht, diesen Stoff krystallisirt zu erhalten oder krystallisirbare feste Verbindungen damit darzustellen. Aber man machte die Beobachtung, dass der Niederschlag durch wiederholte Behandlung mit Salpeters. nach und nach verschwand, so dass der durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak entstehende Niederschlag immer weniger wird, und zuletzt gar nicht mehr erscheint. Bei dieser Reaction wird kein Salpetergas entwickelt, und andere Säuren haben denselben Erfolg. Lässt man die salpeters. Auflösung verdunsten, so erhält man Krystalle von Cyanursäure, und findet ausserdem in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz. Die Wirkung des Kali ist ganz ähnlich. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, und die Auflösung giebt eine Menge seidenartiger Krystalle, die im Wasser aufgelöst, durch Salpeters. zersetzt, sogleich Cyanursäure geben.

In dieser Materie war also der Zwischenkörper gefunden, welcher als das erste Produkt des Melams auftritt.

Ammelid.

Die genaueste Untersuchung dieses Körpers ergab dessen Zusammensetzung zu $C_6 N_9 H_9 O_3$, was die des Ammelids ist, mit dem er auch in seinen Eigenschaften ganz übereinstimmte. Hieraus erklärt sich die Bildung von Cyansäure und die des Ammelids selbst aus dem Melam vollkommen, denn zieht man von der Zusammensetzung des Melams ($C_6 N_{11} H_9$) 2 At. Ammoniak, und ersetzt dieselben durch 3 At. Wasser, so erhält man obige Formel, die des Ammelids, welche nach Abzug von 3 At. Ammoniak und Aufnahme von 3 At. Wasser Cyansäure giebt. Um den Beweis hierfür direct zu liefern, stellte Knapp Ammelid durch Erhitzen von salpeters. Ammelin bis zum Festwerden der geschmolzenen Masse dar, löste das unreine Produkt in Schwefels. auf und fällte es mit Weingeist. Das so erhaltene reine Ammelid wurde durch Kochen mit verdünnter Salpeters. in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt; andere Säuren und Kali geben dasselbe Resultat. Das Melam verwandelt sich also durch Auflösen in concentr. Salpeters. in Ammelid und Ammoniak; verdünnte Salpeters. würde Ammelin und Melamin geliefert haben. Von dem Augenblick an, wo die Umwandlung in Ammelid vor sich gegangen, ist die Concentration der Säure keine Bedingung mehr zur Bildung der Cyanursäure. Von diesem Punkte an bedarf es nur der Verdünnung mit Wasser und anhaltendes Erhitzen. Hieraus geht hervor, dass das Melam auch durch andere Säuren, welche es in Ammelid zu verwandeln vermögen, also ohne Mitwirkung von Salpeters., Cyansäure liefern müsse. Löst man Melam in concentr. Schwefels. auf, setzt Wasser hinzu, so erhält man bei fortgesetztem Erhitzen wirklich Cyansäure, gerade als ob man mit Ammelin und verdünnter Schwefels. operirt hätte.

Natur des Ammelids.

Das Ammelid hat keine scharf ausgeprägten Charaktere. Knapp versuchte vergebens, es als eine feste Verbindung desselben mit einem andern Körper zu erhalten, bis es ihm endlich mit dem salpeters. Silber gelang. Wenn man eine Auflösung von Ammelid in Salpeters. mit so viel Wasser verdünnt, dass nach Erkalten alles gelöst bleibt, und nun salpeters. Silber zusetzt, so scheiden sich beim Abkühlen gelbliche Krystalle aus. Sind aber beide Auflösungen erwärmt, und setzt man darnach dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man einen weissen käsigen Niederschlag, der in freiem Ammoniak auf-

löslich ist. Dieser Niederschlag ist eine wirkliche Verbindung des Ammelids mit Silberoxyd, und die Analyse ergab dafür die Formel $C_6\ N_9\ H_7\ O_2 + Ag\ O$. Hiernach gehört also das Ammelid zu den sauren Körper, und seine rationelle Formel ergiebt sich zu $C_6\ N_9\ H_7\ O_2 + H_2\ O$.

Wird das Ammelid - Silberoxyd in concentr. Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung verdunstet, so erhält man durchsichtige farblose tafelförmige Krystalle, derselben Art, wie die oben bemerkten, welche sich bei Darstellung des Ammelid - Silberoxydes vor dem Fällen mit Ammoniak bilden. Durch Wasser werden sie undurchsichtig, und hinterlassen bei der Auflösung Ammelid; durch Erhitzen entwickeln sie Salpetrichtsäure und Cyansäure, und metallisches Silber bleibt zurück. Sie bestehen aus 1 At. Ammelid, 1 At. Wasser, 1 At. Salpeters. und 1 At. Silberoxyd. Es würde sich diese Verbindung als ein Doppelsalz betrachten lassen, worin die beiden Basen Wasser und Silber und die Säuren Ammelid und Salpeters. sind. Die rationelle Formel dafür ist $(C_6\ N_9\ H_7\ O_2 + H_2\ O) + N_2\ O_5 + Ag\ O.)$

Cyanursäurebildung aus Ammelin und Melamin.

Wird *Ammelin* mit concentr. Säuren behandelt, so bildet sich Ammelid, kocht man dasselbe mit verdünnter Salpetersäure auf dieselbe Art, wie das Ammelid, so findet die Bildung auch, aber weit langsamer statt, und man erhält Cyanursäure. Bei diesem Versuch findet man bald Ammoniak in der Flüssigkeit. 1 At. Ammelin giebt 1 At. Ammoniak ab, und nimmt 1 At. Wasser auf, um Ammelid zu bilden, welches auf dieselbe Art in Cyanursäure übergeht.

Wird *Melamin* 12 — 14 Stunden lang mit verdünnter Salpeters. gekocht, so entsteht ebenfalls Cyanurs. und Ammoniak. Man findet bald nach dem Anfange der Operation, dass mit Ammoniak neutralisirt eine Fällung in der Flüssigkeit entsteht, dies ist Ammelin, welches auf die oben angeführte Art in Ammelid und Cyanurs. übergeht. Das Melamin giebt 2 At. Ammoniak ab, und nimmt 2 At. Wasser auf, um Ammelin zu bilden. Es wird jedesmal 1 At. Ammoniak durch 1 At. Wasser ersetzt. (*Annalen der Pharmac. XXI.* 291.)

Cyankalium.

Bildung als zufälliges Produkt des

Nach Beobachtungen von Th. Clark zu Aberdeen hat sich in den Rissen der mit heisser Luft gespeisten Hohöfen der Clyde Eisen-

Hohofenprocesses.

werke die merkwürdige Erscheinung gezeigt, dass ein Salz in grosser Menge ausschwitzte in flüssiger Form, welches nach dem Erstarren weiss und undurchsichtig wurde. Dasselbe Produkt fand sich auch bei andern schottischen Eisenwerken, wo man heisse Luft und rohe Steinkohle anwendet. Dieses Salz enthält $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ seines Gewichts Cyankalium, das übrige ist kohlens. Kali oder kohlens. Natron. Kaliumeisencyanür findet sich nicht dabei. (*The philos. Magaz. etc.* 3 *Ser.* X. 330).

Doppelcyanide.

Von L. Gmelin wurde bekanntlich eine Reihe von Verbindungen entdeckt, welche das Eisencyanid mit electropositiven Cyaniden eingeht; von diesen jedoch erst das Kaliumeisencyanid und Kaliumkobaltcyanid genauer untersucht. Bette hat mehre andere dieser Verbindungen dargestellt und einer genauen Untersuchung unterworfen. (*Annal. der Pharmacie. XXIII.* 117.)

Natriumeisencyanid.

Zur Darstellung des Natriumeisencyanides wurde krystallis. Natriumeisencyanür in Wasser aufgelöst, so lange mit Chlor behandelt, bis die Auflösung mit Eisenchlorid keine Reaction mehr bewirkte, die Auflösung durch Verdampfen concentrirt und mit Alkohol vermischt, dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Im reinen Zustande bildet dieses Salz schöne rubinrothe Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, und gerad aufgesetzter Endfläche. Es ist hygroskopisch. Seine Zusammensetzung:

3 At.	Natrium	23,187
2 —	Eisen	18,069
12 —	Cyan	52,753
2 —	Wasser	6,001
		100.

Formel: $Fe_2 Cy_6 + 3 (Na Cy_2) + 2$ Aq.

Ammoniumeisencyanid.

Zur Darstellung des *Ammoniumeisencyanides* wurde Ammoniumeisencyanür (dargestellt durch Digestion von Bleieisencyanür mit kohlens. Ammoniak, Vermischen des Filtrats mit Alkohol u. s. w.), mit Chlor wie das vorige Salz behandelt. Das Ammoniumeisencyanid bildet rubinrothe rhombische Säulen, die meist tafelartig erscheinen. An der Luft verwittert es weder, noch zieht es Feuchtigkeit an, und ist in trock-

ner wie in aufgelöster Form weit beständiger als das Ammoniumeisencyanür. Bette betrachtet diese Verbindung als ein gewässertes Ammoniumeisencyanid, oder als ein Doppelsalz von 1 At. blaus. Eisenoxyd und 3 At. cyanwasserstoffs. Ammoniumoxyd, in dem der Wassergehalt gerade hinreichend ist, sowohl das Eisen und das Ammonium zu oxydiren, als das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln. Diese letztere Vorstellungsweise scheint dadurch Bestätigung zu erhalten, dass die zu Pulver zerriebene Verbindung sechs Stunden lang im Dampfbade erhitzt, nur 2 $\frac{0}{0}$ an Gewicht verliert, und auch dieses nur unter Entwicklung von Ammoniak, so dass beim Auflösen in Wasser Berlinerblau sich absetzte.

Magniumeisencyanid.

Das *Magniumeisencyanid*, analog wie die vorigen Verbindungen dargestellt, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer rothbraunen Masse ein, die in Wasser leichtlöslich ist; die Auflösung ist wie die der übrigen Cyanide, im concentr. Zustande gelblichgrün, in verdünntem gelblich, und wird durch Kaliumeisencyanür nicht verändert, zum Beweis, dass kein Eisenchlorid zugegen. Beim Glühen verhält es sich wie die übrigen nicht schmelzbaren Cyanide, zuerst entweicht Cyanwasserstoffsäure, und nachher verbrennt es wie Zunder. Seine Zusammensetzung ist:

3	At. Magnium	9,297
2	— Eisen	13,298
12	— Cyan	38,824
17½	— Wasser	38,581
		100.

Der Wassergehalt ist wohl nicht ganz richtig, obwohl die Zahl gewählt wurde, mit der am nächsten das Resultat der Analyse sich vereinigen liess.

Calciumeisencyanid.

Das *Calciumeisencyanid* bildet feine hellrothe nadelförmige Prismen, ist hygroskopisch, gepülvert orangefarben. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich 3 At. Calcium, 2 At. Eisen, 12 At. Cyan und 10 At. Wasser, obwohl die Analyse nicht ganz damit übereinstimmte, und 1½ $\frac{0}{0}$ Calcium weniger ergab. Nach obiger Formel würde die procentische Zusammensetzung seyn:

Calcium	16,881
Eisen	14,925
Cyan	43,503
Wasser	24,703
	100.

Kalium-Baryumeisencyanid. Eine Auflösung von 2 At. Chlorbaryum und 1 At. Kaliumeisencyanür wurden heiss miteinander vermischt, wodurch kleine blassgelbe Krystalle erhalten wurden. Die Auflösung dieser Krystalle wurde mit Chlor behandelt, mit Alkohol vermischt, von dem ausgeschiedenen Berlinerblau abfiltrirt, und dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wo sich nach mehren Tagen mit Nadeln des rothen Kaliumeisencyanides besetzte Krystalle ausgeschieden hatten, worunter man einzelne grössere Krystalle bemerkt, die kurze 6s. Prismen sind, von einer dunklen fast schwarzen Farbe. Die Krystalle sind kein Baryumeisencyanid, sondern eine Doppelverbindung, ein *Kalium-Baryumeisencyanid*, bestehend aus:

2 At.	Baryum	30,943
1 —	Kalium	8,855
2 —	Eisen	12,254
12 —	Cyan	35,777
6 —	Wasser	12,171
		100.

Kaliumeisencyanür und methylenschwefels. Kali.

Neue Klasse von Salzen. Nach Dr. Gregory entstehen durch Vermischen von Kaliumeisencyanür mit methylenschwefels. Kali zwei neue Verbindungen, beim Abdampfen scheidet sich erst ein gelbes, später ein weisses Salz aus.

Gelbes Salz. Das *gelbe Salz* kryst. in quadratischen Tafeln, ist in Wasser leicht- in Weingeist unlöslich, und sieht dem gewöhnlichen Kaliumeisencyanür täuschend ähnlich. Durch Erwärmen wird es undurchsichtig und verliert dabei 13,5 $\frac{0}{0}$ Krystallwasser, bei stärkerm Erhitzen entwickelt es ein brennbares, knoblauchartig riechendes Gas, wahrscheinlich Cyanmethyl ($C_2 H_6 Cy_2$). Die Formel dieses Salzes ergab sich zu $4 (K Cy_2) + 3 (Fe Cy_2) + M Cy_2 + 8 (H_2 O)$; so dass es ein Doppelsalz von Kaliumeisencyanür mit Methylencyan-Kalium seyn dürfte.

Weisses Salz. Die Mutterlauge, aus welcher das gelbe Salz sich ausgeschieden hat, reagirt alkalisch, und wenn man sie verdampft und den Rückstand mit kochendem Weingeist auszieht, so setzt sich beim Erkalten eine farblose Verbindung ab, die dem methylenschwefels. Kali sehr

ähnlich ist. Es ist frei von Eisen, entwickelt durch Erhitzen mit verdünnter Schwefels. Cyanwasserstoffsäure. Beim Erhitzen riecht es erst schwach ätherartig, dann knoblauchartig und hinterlässt saures schwefels. Kali. Es besteht aus saurem schwefels. Kali, Methyl und Cyan, und hat folgende Formel $(6 SO_3 + 3 KO) + MeO + MeCy_2$. Durch Reaction von 3 At. Kaliumeisencyanür mit 3 At. methylenschwefels. Kali entstehen 1 At. des gelben, 1 At. des weissen Salzes und 2 At. freies Kali. (*Annalen der Pharmac. XXII.* 369.)

IX.

Xanthoxyd.

Eigenschaften. Eine der seltensten Substanzen ist bekanntlich das von Marcet in einem Blasenstein entdeckte Xanthoxyd (*Xanthic-oxyd.*) 1816 befreite Langenbeck in Göttingen einen 8jährigen Bauerknaben durch den Steinschnitt von einem Stein, der fast die Grösse eines kleinen Hühnereis hatte, und der nach einer Prüfung von Stromeyer aus Xanthoxyd bestand. Liebig und Wöhler haben durch Langenbeck noch etwas des Steins erhalten, und durch eine Reihe von Versuchen diese seltene Substanz mehr aufgehellt. Die ausgezeichnetste Reaction, worin sie sogleich von Harnsäure sich unterscheidet, besteht darin, dass sie von Salpetersäure ohne Gasentwicklung aufgelöst wird, und die Auflösung beim Verdunsten eine citrongelbe Masse giebt, die sich durch Kali tief rothgelb färbt. Das charakteristische Purpurroth, welches die Harnsäure mit Salpeters. giebt, ist mit dieser Substanz auf keine Weise hervorzubringen. Zur Darstellung der neuen Substanz wurde das Steinpulver in kaust. Kali aufgelöst, die Auflösung durch Kohlensäure zersetzt, und das ausgeschiedene weisse Pulver gesammelt. Getrocknet bildet es harte blassgelbliche Stücken. Das Xanthoxyd hat eine nur schwache Affinität zu den Basen, ist in Ammoniak leichtlöslicher als die Harnsäure, und die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe Masse, die etwas Ammoniak enthält. In concentr. Schwefelsäure löst sich das Xanthoxyd mit gelber Farbe, und wird daraus durch Wasser nicht gefällt, ebenfalls eine Verschiedenheit von der Harnsäure, und in Oxalsäure und Harnsäure ist es nur wenig löslich, wodurch es sich von dem sogenannten Blasenoxyd (*Cystic. oxyd*) un-

terscheidet. Bei der zerstörenden Destillation verhält es sich der Harnsäure ähnlich, in so fern es viel Blausäure erzeugt, es riecht aber dabei auch nach destillirtem Harn; zugleich bildet sich ein Sublimat von kohlens. Ammoniak, aber kein Harnstoff. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	5 At.	39,28	39,86
Stickstoff	4 —	36,35	36,72
Wasserstoff	4 —	2,95	2,60
Sauerstoff.	2 —	21,42	20,82
		100.	100.

Die Analyse ergiebt das interessante Resultat, dass diese Substanz die Zusammensetzung der Harnsäure habe weniger 1 At. Sauerstoff. Man kann beide als zwei verschiedene Oxydationsstuffen von einem und demselben Radikal betrachten. Will man die Formel der Harnsäure durch $C_5 N_4 H_4 + O_3$ ausdrücken, so wäre die des Xanthoxydes $C_5 N_4 H_4 + O_2$. Für den Namen Xanthoxyd dürfte passender der Name *Harnoxyd* gewählt werden. (*Poggend. Annal. XLI.* 393.)

Harnsäure.

Die Wichtigkeit der Harnsäure für die Physiologie und die Mannigfaltigkeit ihrer Zersetzungsprodukte für die Chemie haben Liebig und Wöhler veranlasst, eine Reihe von neuen Untersuchungen über die Harnsäure anzustellen.

Trockne Destillation.

Bei der trocknen Destillation der Harnsäure entsteht eine bedeutende Menge von Cyansäure und Harnstoff. Beide werden sublimirt, obgleich sie nicht flüssig sind; sie sind daher nicht als directe Zersetzungsprodukte, sondern als aus solchen regenerirte Verbindungen anzusehen. Der Harnstoff kann durch Einwirkung der höheren Temp. auf Cyanursäure aus dieser und Ammoniak entstanden seyn, die Cyanursäure kann sich aber ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man könnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung, deren Harnstoffgehalt sich bei einer gewissen Temp. in Cyanursäure und Ammoniak verwandle, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erstere in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regenerirten. Diese Vorstellung führte zu dem Versuch, eine oder mehre in der Harnsäure supponirten Verbindungen zu zerstören durch Einwirkung fremder oxydirender Substanzen.

Zersetzung durch Bleisuperoxyd.

Es wurde daher eine Quantität Harnsäure aus Schlangencrementen bereitet, mit Wasser zum Brei angerührt und mit Bleisuperoxyd gemischt erhitzt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, die Masse verdickte sich, wurde helle, man filtrirte siedend heiss, und fand, dass beim Erkalten farblose oder schwach gelblich gefärbte glänzende harte Krystalle in Menge sich absetzten, die *Allantoissäure* waren, oder dieselbe Substanz, die man in der Allantoisflüssigkeit der Kühe gefunden hat, und die L. und W. *Allantoin* nennen. Wird die von Allantoin getrennte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz eingeengt, so scheiden sich beim Erkalten lange prismatische Krystalle von *Harnstoff* darin ab, mit etwas Allantoin meistens vermengt, wovon er durch Alkohol oder auch schon durch kaltes Wasser zu trennen ist.

Die weisse Masse, in welche das Bleisuperoxyd verwandelt ist, besteht aus *oxalsaurem Bleioxyd.*

Die Produkte dieser merkwürdigen Zersetzung der Harnsäure sind also *Allantoin*, *Harnstoff*, *Oxalsäure* und *Kohlensäure;* es entstehen keine andere.

Allantoin.

Das *Allantoin*, als solches auch durch vergleichende Untersuchung mit dem aus Allantoisflüssigkeit erhaltenen erkannt, bildet farblose durchsichtige prismatische Krystalle, deren Grundform ein Rhomboeder, es ist geschmacklos, röthet Lackmus nicht, löst sich in 160 Wasser von 20° C., in siedendem ist es leichtlöslicher. Wie schon C. G. Gmelin bemerkt, geht es mit Basen keine solche Verbindungen ein, dass man es mit dem Namen einer Säure bezeichnen könnte, nur mit dem *Silberoxyde* bildet es eine weisse pulverförmige Verbindung. Durch kaustische Alkalien wird es in Oxalsäure verwandelt, was sich am leichtesten beim Kochen mit Barytwasser bemerken lässt. Durch concentr. Schwefelsäure wird es endlich zersetzt, es entsteht schwefels. Ammoniak, und statt der Oxalsäure Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Die Analyse des Allantoins ergab dessen Zusammensetzung zu:

Kohlenstoff	4 At.	30,66
Stickstoff	4 —	35,50
Wasserstoff	6 —	3,75
Sauerstoff	3 —	30,08
		100.

Man könnte es betrachten als eine Verbindung von 4 At. Cyan mit 3 At. Wasser. Zur Umwandlung in oxals. Ammo-

niak fehlen ihm die Elemente von 3 At. Wasser, die es bei Zersetzung durch Alkalien aufnimmt.

Aus der Analyse der Silberverbindung berechnet, ist das Atomgewicht des Allantoins 1889, . . . 1882, . . . Die Formel $C_4\ N_4\ H_6\ O_3$ giebt für 1 At. Allantoin 997,189, also 2 Atome = 1994,378. Das Allantoin in der Silberverbindung enthält sonach: 2 Atom Allantoin = 1994,378 — 1 At. Wasser 112,4 = 1882 für das Atomgew. des Allantoins im Silbersalze. Die Formel des Allantoins im Silbersalze ist also $C_8\ N_8\ H_{10}\ O_5$.

Nimmt man an, dass unter den obigen Zersetzungsprodukten der Harnstoff schon gebildet in der Harnsäure enthalten ist, und zieht von der Zusammensetzung

von	1 At. Harnsääure	C_{10}	N_8	H_8	O_6	ab
	1 — Harnstoff	C_2	N_4	H_8	O_2	
	so bleiben	C_8	N_4		O_4.	

Harnsäure.

Dies sind die Elemente von 4 At. Cyan und 4 At. Kohlenoxyd. L. und W. nehmen obige Formel der Harnsäure für den wahren Ausdruck ihres Atomgewichts an, und die bisher als Biuraté betrachteten harnsauren Salze für die neutralen.

Man kann hiernach die Cyansäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einem aus Cyan und Kohlenoxyd bestehenden Körper betrachten, der bei Einwirkung des Bleisuperoxyds zerstört und in Oxalsäure und Allantoin umgewandelt wird. Was die bei der Zersetzung auftretende Kohlensäure betrifft, so ist sie offenbar ein secundäres Produkt, durch Einwirkung des Bleisuperoxydes auf das oxalsaure Bleioxyd und Zersetzung des sich bildenden kohlens. Bleioxydes durch die noch unzersetzte Harnsäure entstanden.

Wenn auch für jetzt noch kein deutlicher Zusammenhang zwischen Allantoinbildung aus Harnsäure und dem Vorkommen des Allantoins in der mit den Harnorganen des Fötus in Verbindung stehenden Allantois eingesehen werden kann, so ist ein solcher doch zu ahnen, so wie sich auch vermuthen lässt, dass die bei krankhaftem Zustande der Harnwerkzeuge bisweilen stattfindende Oxalsäurebildung vielleicht aus einer ähnlichen Zersetzungsweise der Harnsäure zu erklären seyn wird. (*Poggend. Annal. XLI.* 561.)

Vierter Abschnitt.

Thierische Substanzen.

Blut.

Kohlensäuregehalt im Blute.

Eine Reihe wichtiger Versuche über das Blut hat Magnus bekannt gemacht, sie betreffen die im Blute enthaltenen Gase. (*Poggend. Annal. XL.* 583.) Die Untersuchungen über das Athmen und die Entstehung der ausgeathmeten Kohlensäure haben bekanntlich zu den widersprechendsten Ansichten geführt. Vorzüglich handelte es sich in neuern Zeiten um Entscheidung der Frage, ob die Kohlensäure in den Lungen erst gebildet werde durch den Sauerstoff der eingeathmeten Luft und den Kohlenstoff des venösen Blutes, oder ob das venöse Blut, wenn es in die Lungen kömmt, die Kohlensäure schon fertig gebildet antrifft, so dass diese durch die atmosphärische Luft nur ausgeschieden wird; ob also das eingeathmete Sauerstoffgas sogleich als Kohlensäure wieder ausgeathmet, oder ob dasselbe durch das Blut in den Körper umhergeführt und nicht sowohl in den Lungen als überall in dem Körper zu einer Oxydation benutzt werde.

Da nun bei den meisten Untersuchungen weder durch die Luftpumpe noch durch Erhitzen des Blutes Kohlensäure in demselben entdeckt werden konnte, so hielt man fast allgemein dafür, dass die Kohlensäure erst in den Lungen erzeugt werde, und die wenigen Angaben über in Blut aufgefundene Kohlensäure für unrichtig, da die beobachteten Quantitäten stets gering waren. Die letzten Versuche, Kohlensäure im Blute zu entdecken, sind die von Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann. Sie schlossen aus ihren Versuchen, dass das Blut keine freie, wohl aber an Natron gebundene Kohlensäure enthalte *).

Diese Versuche sprechen dafür, dass die Kohlens erst in den Lungen gebildet werde, aber es stehen damit in Widerspruch die Versuche von Stevens und Hoffmann, nach welchen man beim Schütteln von venösem Blut mit

*) S. diese Zeitschrift 2 R. B. I. S. 229. d. Red.

Wasserstoffgas Kohlensäure erhalten soll, so wie die von J. Müller, nach welchen Frösche auch in Wasserstoffgas Kohlensäure ausathmen. Magnus hat nun diesen für die Physiologie so wichtigen Gegenstand einer neuen experimentellen Untersuchung unterworfen, und ist dabei mit allem Scharfsinn und aller Vorsicht verfahren. Das Studium dieser Abhandlung ist für den Chemiker von sehr grossem Interesse, und gewährt in Bezug auf Apparate und Handgriffe vielfache Belehrung. Magnus fand, dass durch Hindurchleiten von Wasserstoffgas Kohlensäure aus dem Blute ausgegeben wird. Die Menge derselben lässt sich auf $\frac{1}{5}$ des Volums des Blutes schätzen, eine genaue Bestimmung ist nicht gut möglich, weil die Entwicklung langsam aber sehr anhaltend statt findet, so dass meist das Blut schon anfängt zu faulen, ehe es alle Kohlensäure verloren hat. Eben so wie durch Wasserstoff lässt sich die Kohlensäure auch durch Stickstoff ausscheiden.

Auch durch die Luftpumpe liess sich Kohlensäure aus dem Blute abscheiden. Die abgeschiedenen Quantitäten Kohlensäure aus dem Blute sind dieselben, die Abscheidung mag durch Wasserstoff oder atmosphärische Luft geschehen. Alles dieses beweist, *dass das Blut in den Lungen nicht erst durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydirt zu werden braucht, damit Kohlensäure entstehe.*

Die Abscheidung der im Venenblute schon fertig gebildet enthaltenen Kohlensäure kann in den Lungen nur nach den Gesetzen statt finden, welche für die Abgabe einer von einer Flüssigkeit absorbirten Gasart bekannt sind, wenn diese Flüssigkeit mit einer andern Gasart in Berührung kömmt. Für die abgegebene Flüssigkeit wird dann eine entsprechende Menge von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft absorbirt, ganz nach den Daltonschen Gesetzen für die Absorbtion verschiedener Gasarten durch eine Flüssigkeit.

Für die Bestätigung dieser Ansicht schien vorzüglich wichtig, zu zeigen, dass das arterielle Blut Sauerstoff enthalte, denn nur dadurch ist es möglich, den Beweis vollständig zu führen, dass das Sauerstoffgas nicht sogleich in den Lungen in Kohlensäure umgewandelt wird. Es liesse sich sonst noch immer behaupten, dass die durch die Luftpumpe, Wasserstoff u. s. w. erhaltene Kohlensäure von der nach Ansicht von Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann als Bicarbonat im Blut enthaltenen Kohlensäure herrühren könne, weil dieses Salz sowohl im luftleeren Raume als durch Hindurchleiten von Wasserstoffgas durch eine Auflö-

sung desselben, Kohlensäure verliert. Professor Th. Bischoff in Heidelberg hat nun zwar auch kürzlich Versuche bekannt gemacht (vergl. *Froriep's N. Notizen III.* 21), wodurch er den Kohlensäuregehalt im Blute bestätigt, auch L. Gmelin hat sich davon überzeugt, und Bischoff schliesst, dass man zu der schon von Hassenfratz und Lagrange gegebenen Theorie des Athmens zurückkehren müsse, dass die Kohlensäure aus dem venösen Blute entfernt werde durch Absorbtion von atmosphärischer Luft. Bischoff glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass keine Kohlensäure im arteriellen Blute enthalten sey; aber es folgt schon aus den Gesetzen der Absorbtion, dass wenn das venöse Blut seine Kohlensäure durch Absorbtion von Sauerstoff abgiebt, dass niemals alle Kohlensäure abgegeben werden kann.

Eine Reihe trefflicher Versuche hat Magnus nun angestellt, die über diesen wichtigen Theil der Physiologie Licht verbreiten. Es geht aus diesen zahlreichen Versuchen hervor, dass nicht nur das venöse, sondern auch das *arterielle* Blut Kohlensäure, so wie Sauerstoff und Stickstoff enthält; dass im arteriellen Blute mehr Sauerstoff im Verhältniss zur Kohlensäure, als im venösen enthalten ist; da der Sauerstoff in der vom venösen Blut erhaltenen Luft höchstens $\frac{1}{4}$, oft nur $\frac{1}{5}$ von der gefundenen Kohlensäure beträgt, während er im arteriellen Blute wenigstens $\frac{1}{4}$, und fast die Hälfte derselben ausmacht.

Verhältnisse beim Athmen.

Die über das Verhältniss der ausgeathmeten Gasarten angestellten Versuche stimmen darin überein, dass die Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs nahe dieselbe ist, als die der ausgehauchten Kohlensäure. Wenn man daher die ganze Menge der Luft erhalten könnte, welche im Blute sich findet, so müsste man im arteriellen Blute genau so viel mehr Sauerstoff finden, als das venöse Blut weniger Kohlensäure enthält.

Wenn auch diese ganze Luftmenge nicht sich erhalten lässt, und daher der Beweis nicht geführt werden kann, dass die ausgehauchte Kohlensäure durch eine entsprechende Menge von absorbirtem Sauerstoff ersetzt sey, so beweisen doch die Versuche vollständig, dass die Bildung der Kohlensäure nicht erst in den Lungen statt findet, denn es könnten zwar, selbst wenn dies der Fall wäre, dennoch jene drei in dem Blute nachgewiesenen Gasarten in demselben absorbirt enthalten seyn, da das Blut in den Lungen mit ihnen in Berührung gewesen; allein sie müssten alsdann auch in

demselben Verhältniss in beiden Blutarten sich vorfinden, da nach der Theorie des Athmens, nach welcher die Kohlensäure erst in den Lungen sich bildet, das arterielle Blut bei seiner Umwandlung in jenes, weder irgend eine von jenen drei Gasarten aufnehmen noch abgeben würde. Da aber das Verhältniss der Kohlensäure zum Sauerstoff in beiden Blutarten nicht dasselbe ist, so kann die grössere Menge von Kohlensäure im venösen Blute nur davon herrühren, dass diese Gasart während des Kreislaufs entweder im Blute erzeugt, oder von ihr absorbirt wird. Wahrscheinlich ist es, dass das eingeathmete Sauerstoffgas in den Lungen absorbirt, und von dem Blute in dem Körper umhergeführt wird, so dass es in den sogenannten Capillargefässen zu einer Oxydation, und wahrscheinlich zu einer Kohlensäurebildung dient; wahrscheinlich, denn so lange man nicht zeigen kann, dass die ausgehauchte Kohlensäure durch ein gleiches Volum von absorbirtem Sauerstoff ersetzt ist, so bleibt es immer noch möglich, dass wenigstens ein Theil des eingeathmeten Sauerstoffs chemisch mit dem Blut sich verbindet, ohne in den Lungen Kohlensäure zu erzeugen.

Was die Farbenveränderung des Blutes betrifft, so ist es ein bekanntes Factum, dass das Blut durch Absorbtion von Kohlensäure dunkler wird, und die Farbenänderung könnte also auch von der Ausscheidung dieser Gasart herrühren. So wird das venöse Blut auch heller, wenn die Kohlensäure mittelst Wasserstoffgas daraus entfernt wird, obwohl nicht so hellroth wie das arterielle ist, allein es scheint, wofür auch Engelhardt's Beobachtungen sprechen, (*Kastner's Archiv IV.* 350.), dass die Absorbtion verschiedener Gasarten auch verschiedene Farbenveränderungen hervorbringe. Es ist daher wahrscheinlich, dass die rothe Farbe des arteriellen Bluts nicht nur von der fehlenden Kohlensäure, sondern auch von der Absorbtion von Sauerstoff bewirkt wurde, und von solchen Absorbtionserscheinungen herrühren, die zunächst den chemischen Verbindungen sich anschliessen.

Aus dem Vorgange beim Athmen, dass nämlich die Kohlensäure während des Kreislaufs des Blutes in demselben erzeugt oder von demselben aufgenommen wird, erklären sich auch die verschiedenen Resultate in Betreff des Verhältnisses zwischen der ausgeathmeten Kohlensäure und dem eingeathmeten Sauerstoff. Einige behaupten, dass diese Quantitäten dieselben sind, wie sie seyn müssten, wenn der Sauerstoff nur zur Kohlensäurebildung verwendet würde, andere dass mehr Sauerstoff eingeathmet, als Kohlensäure

ausgeathmet würde, und Allan und Pepys fanden, dass dieses stets der Fall sey, wenn dieselbe Luft mehrmals eingeathmet wird. Dies Factum, so unerklärlich nach andern Theorien des Athmens, ergiebt sich als eine nothwendige Folge aus der aufgestellten Theorie, dass nämlich die Abgabe der Kohlensäure nach den Gesetzen geschieht, nach welchen überhaupt eine Flüssigkeit eine absorbirte Gasart abgiebt, wenn sie mit einer andern Gasart in Berührung kömmt. Eben so ergiebt sich aus derselben, der bisher eben so unerklärliche, von Allan und Pepys beobachtete Umstand, dass beim Einathmen von reinem Sauerstoff und Wasserstoffgas stets Stickstoff ausgeathmet wird, der folglich nicht von der noch in den Lungen enthaltenen Luft herrührt.

Endlich reicht die im Blute aufgefundene Kohlensäure nicht hin, um von ihr die ganze beim Athmen abgegebene Menge derselben herzuleiten. Nimmt man nach H. Davy an, dass in einer Minute 13 Par. Kub.-Zoll Kohlensäure von einem Menschen ausgeathmet werden, dass bei einem Herzschlage eine Unze Blut gefördert wird, und bei 75 Herzschlägen in der Minute also nahe 5 Pfund Blut durch die Lungen gehen, obgleich es wahrscheinlich ist, dass gegen 10 Pfund in der Minute durch die Lungen gehen, so müssen von diesen 5 Pf. obige 13 Kubikzoll Kohlensäure abgegeben werden, von jedem Pfunde 2,6 Kubikzoll, und wenn man 10 Pfund annimmt, 1,3 Kubikzoll. Da nun das Blut wenigstens $\frac{1}{5}$ seines Volums an Kohlensäure enthält, 1 Pfund etwa 25 Kubikzoll beträgt, so würden also in jedem Pfunde venösen Blutes mindestens 5 Kubikzoll Kohlens. enthalten seyn, wovon also sehr gut jene 2,6 oder 1,3 Kubikzoll bei der Umwandlung in arterielles abgegeben werden können. Es ist also auch in so fern die aufgestellte Theorie des Athmens bestätigt, als die Versuche gezeigt haben, dass die im Blute enthaltene Kohlensäure mehr als hinreichend ist, um die beim Athmen beobachtete Menge derselben zu liefern.

Analyse des Bluts.

Eine Analyse des Bluts ist von Richardson angestellt worden, das Resultat derselben findet sich im *Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 76. Es enthalten darnach 1000 Blut:

Fibrin	2,120
Albumin	63,008
Hämatosin	134,780
fette krystallinische Substanz	1,357
fette ölige Substanz	0,808
Fleischextract und Milchsäure	1,831
Eiweiss und Natron	0,956
Chlornatrium und Chlorkalium	5,341
kohlens., schwefels. und phosphors. Natron	2,110
phosphors. Eisen	1,021
phosphors. Kalk	0,056
phosphors. Magnesia	0,193
Eisenoxyd	0,203
kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia	0,326
Wasser	785,890
	1000.

Das phosphors. Eisen und der phosphors. Kalk sind als Sub-Sesquiphosphate darin enthalten.

Harn.

Harn von Cholerakranken.

Bei den Cholerakranken sondert sich fast gar kein Harn ab, auch ist die Harnblase oft fast bis zur Grösse eines Taubeneis zusammengezogen. Vogel in München hatte Gelegenheit, den Harn von einem Cholerakranken zu untersuchen, bei welchem die heftigsten Symptome der Krankheit vorüber waren, der Harn war nicht von selbst gelassen, sondern mit Hülfe eines Catheders ausgeleert. Dieser Harn war braungelb, ohne Bodensatz von 1,008 spec. Gew., enthielt freie Milchsäure, aber keine Spur eines Kalksalzes; durch Salpetersäure wurde er getrübt, und nahm eine gelbe ins Grünliche und Rothbräunliche übergehende Farbe an, was die Gegenwart von Farbstoff der Galle ergiebt; durch Aufkochen setzte er viel Eiweiss ab, ohne seine gelbe Farbe zu verlieren. Salzsaure Salze fanden sich in auffallend geringer Menge in diesem Harn, Magnesiasalze gar nicht, wohl aber phosphors. Natron-Ammoniak, so wie Harnstoff, Harnsäure und Harnblasenschleim. Einige Tage später gelassener Urin war gänzlich frei von Gallenstoff und Eiweiss, und enthielt wieder Kalk- und Magnesiasalze, war überhaupt von normalem Harn nicht mehr verschieden. (*Erdmann's Journ. X.* 281.)

Excremente von Cholerakranken.

Die Stuhlausleerung eines Cholerakranken im *Stadio invasionis,* die Vogel untersuchte, war milchweiss, flüssig, reagirte stark alka-

lisch, und es liess sich eine eben so reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Fischgeruch davon abdestilliren, die kohlens. Ammoniak enthielt, und eine flüchtige jenen Geruch besitzende, durch Salpetersäure rothwerdende organische Materie. Die bei der Destillation in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt Mucus, Spuren von Eiweiss, phosphors., kohlens.-, schwefels.- und salzs. Natron und salzs. Kali.

Die Flüssigkeit aus dem Mastdarm einer Choleraleiche war trüber, roch höchst unangenehm, enthielt viel Schwefelwasserstoff, viel Eiweiss, etwas Mucus und Osmazom, und dieselben Salze wie die vorige Flüssigkeit *). (*Erdmann's Journ. XI.* 253.)

Blauer Harn.

Unter den bemerkenswerthen Veränderungen, welche der Harn erleiden kann, ist auch der blaue Harn eine der besondern Beachtung um so mehr verdienende, als ein solcher Harn nicht selten vorkommt. Braconnot fand bekanntlich darin eine Materie, die sich durch blosses Filtriren des Harns erhalten liess und eine blaue Farbe besass. Er nannte sie ihrer Eigenthümlichkeit wegen *Cyanurin*. Julia de Fontenelle, Mojon und Cantu fanden im blauen Urin blaus. Eisen. Neuerlich hat Dranty Gelegenheit gehabt, einen blauen Harn zu untersuchen; er rührte von einem an der Grippe leidenden jungen Manne her. Der Harn war sehr dunkelblau, und setzte eine blaue Materie ab, die als *blausaures Eisen* sich verhielt. Der Patient hatte übrigens keine eisenhaltige Arznei gebraucht. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 289.)

Milchigter Harn.

In dem milchigten Harn haben Lassaigne, Caventou, Petroz, Blondeau, Chevallier u. a. Käsestoff und Eiweiss gefunden, ausserdem die übrigen Bestandtheile wie im normalen Harn. Lutrand hat kürzlich einen solchen milchigten Harn untersucht und fand darin ebenfalls Käsestoff mit etwas fetter Materie und Eiweissstoff in grosser Menge. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 379.) Lutrand hat keinen Harnstoff in diesem Harn gefunden, doch scheint die Untersuchung deshalb nicht hinreichend ausgeführt zu seyn.

*) Aus Dulk's Versuchen ist bekannt, dass die ausgebrochene Flüssigkeit von Cholerakranken sauer reagirt, und stets freie Salzsäure enthält.

d. Red.

Concretionen.

Blasenstein eines Hundes.

In einem aus der Blase eines Hundes erhaltenen Harnstein fand Dranty (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 230.):

Cholesterin,
Blasenoxyd,
Mukus.

Eine gewiss bemerkenswerthe Zusammensetzung.

Schlangenharnstein.

Wurzer hatte Gelegenheit, einen Harnstein von der *Boa Constrictor* zu analysiren (*Buchn. Repert. LXI.* 321.); derselbe bestand aus:

Harnsäure	40
harns. Ammoniak . .	18
harns. Natron	9
phosphors. Kalk . .	19
Kochsalz mit Spuren gelatinöser Materie . .	3
Eiweissstoff . . .	10
Eisen und Mangan . .	1
	100.

Excremente.

Von Schnekken.

Die Excremente der Schnecken, welche Braconnot zufällig zu beobachten Gelegenheit hatte, bestanden aus kleinen weissen krystallinischen Massen, enthielten aber kein erdiges Carbonat, sondern wurden durch Salpetersäure zu einem dicken Schleim. Unter dem Mikroskop zeigten sie sich genau wie das Stärkmehl der Kartoffeln gebildet, und verhielten sich wie dieses gegen Jod. Auch fand sich in der Nähe eine Kartoffel, die durch den Zahn der Schnecken bis auf die äussere Haut ausgehölt war. Da nun nach Guerin Vary die Stärkmehlkügelchen erst zwischen 50 — 60° reissen, so ergiebt sich, dass sie bei ihrem Durchgange durch den Nahrungskanal eines kaltblütigen Thieres nicht mehr Veränderung erleiden als Sandkörner. Auch findet man häufig genug in den Excrementen von Thieren, die mit rohen Kartoffeln ernährt werden, unveränderte Stärkmehlkörner. Es ergiebt sich hieraus zugleich, wie unvortheilhaft es ist, rohe Kartoffeln zu verfüttern. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 428.)

Herbstfäden.

Zusammensetzung.

Die sogenannten Herbstfäden, Spinnenfäden, die man im Herbst in bedeutender Menge

in den untern Luftschichten sieht, und die ohne Zweifel das Secretum eines Thierchens sind, hat Mulder untersucht. Er fand darin:

Fibroin (Seidenfaserstoff)	15,25
Eiweissstoff . . .	64,00
Gallerte	18,04
Leim und Fett . .	2,71
	100.

Dieses Secret hat also viel Aehnlichkeit mit der Seide *). (*Poggend. Annal. XXXIX.* 498.)

Fünfter Abschnitt.

Pflanzen und Pflanzentheile.

Opium.

Indisches. Merck hatte Gelegenheit, ein von Dr. Julius in Hamburg direkt aus Bengalen bezogenes Opium zu erhalten. Es hat ganz die Eigenschaften, wie M. früher sie angegeben, nur war es nicht in ein Mohnblatt, sondern in Glimmerblättchen eingehüllt. Es enthielt in 100 Theilen:

8 Morphium,
3 Narcotin,
0,5 Codein,
1 Thebain,
0,5 eines eigenthümlichen Stoffs.

Analyse. 100 Gran des Opiums wurden mit kochendem Aether behandelt, die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, wodurch eine krystallinische aus Meconin und Narkotin bestehende, durch eine klebrige Materie verunreinigte Masse erhalten wurde, das Meconin wurde durch kochendes Wasser entfernt, und das Narkotin durch Auflösen in Weingeist gereinigt. In der Voraussetzung, dass Codein und Thebain in dem Opium als in Aether un-

*) S. Bd. LX. S. 200 dieser Zeitschrift, und in diesem Bande den Art. Eiweiss und Faserstoff.

d. Red.

lösliche Salze enthalten sind, wurde der Opiumrückstand mit etwas Wasser und einfach kohlens. Kali digerirt, und dann von neuem mit Aether gekocht. Der verdunstete Aether hinterliess eine krystallinische aus Codein, Thebain und einem neuen Körper bestehende Masse, welche in Salpetersäure aufgenommen wurde, mit Hinterlassung einer kautschukartigen Materie. Das Thebain und der neue Stoff wurde durch Aetzammoniak und aus der bleibenden Lösung das Codein durch Aetzkali gefällt. Der mit Aether erschöpfte Opiumrückstand wurde mit kochendem Weingeist behandelt, die Auflösung verdunstet, und was dieselbe hinterliess, mit Essigsäure ausgezogen, und aus dieser Auflösung das Morphium durch Ammoniak gefällt.

Neue Substanz.

Der oben bemerkte aus Thebain und dem neuen Stoffe bestehende Niederschlag wurde in kochendem Aether gelöst, wodurch das Thebain beim Verdunsten der Auflösung in Krystallen sich ausschied, und der neue Stoff als eine harzige in Weingeist lösliche Masse erhalten wurde, welche mit verdünnter Salzsäure erhitzt, *purpurroth* gefärbt wird. Das Smyrnaer Opium auf dieselbe Weise behandelt, liefert denselben Stoff, so dass er also auch wohl in den übrigen Opiumsorten anzunehmen ist, in dem geistigen Extract der inländischen Mohnköpfe liess sich dagegen weder dieser neue Körper noch Thebain auffinden, wohl aber eine reichliche Menge Narkotin.

Im reinen Zustande krystallisirt der neue Körper in feinen glänzenden Nadeln, ist weder basisch noch sauer, löslich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren, durch concentr. Schwefels. wird er olivengrün. Aus seiner Auflösung in verdünnten Säuren wird er durch Alkalien als eine lockere Masse gefällt, die durch Erwärmen harzartig wird. Wird die Lösung dieses Körpers in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure bis zum Kochen erhitzt, so färbt sich die Auflösung purpurroth, Alkalien fällen den Körper daraus wieder mit weisser Farbe, und Säuren stellen nun, *ohne weitere Erwärmung*, die rothe Farbe wieder her, selbst Essigsäure, obwohl diese ursprünglich die Färbung nicht bewirkt. Merck schlägt vor, diesen Körper *Porphyroxin* zu nennen.

Ueber die Eintheilung der Opiumsorten.

Gegen die Eintheilung der Opiumsorten von Merck hat Th. Martius Mehres angeführt. (*Buchn. Repert. LXI.* 5.) Er glaubt, dass es nur drei Opiumsorten des Handels

gebe, das *smyrnaische*, *ägyptische* und *indische*. Merck giebt an, dass seine beste Opiumsorte, die er *constantinopolitanisches Opium* nennt (S. diese Zeitschr. B. LVIII. 209), in Triest selten oder nie vorkomme. Herr Stettner, ein ausgezeichneter Pharmakognost und Droguist in Triest, beweist aber aus den amtlichen Einfuhrlisten, dass aus Constantinopel im Durchschnitt 13 Kisten Opium jährlich in Triest eingeführt werden, aus Smyrna und Alexandrien werden oft mehr oft weniger eingeführt; so dass, wenn constantinopolitanisches Opium vorkäme, dieses auch in Triest zu finden wäre.

Allein Stettner führt weiter an, *dass es gar kein constantinopolitanisches Opium gäbe*, und dieser Name ausgemerzt werden müsste, da alles türkische Opium in Anatolien gewonnen wird. Der Beiname Smyrnaer ist passender, am treffendsten aber wäre die Benennung türkisches Opium, unter welchem Namen diese Sorte schon seit langer Zeit in England bekannt ist. Seit 1830 hat die türkische Regierung diese Drogue unter Apolto genommen, und verkauft meist gegen Vorschüsse an einige grosse Häuser in Smyrna den Ertrag einer Erndte. Sowohl in Smyrna als in Constantinopel unterhält die türkische Regierung Depots, und so, bald von der einen bald von der andern Stadt versandt, kommt es bald unter dem Namen constantinopolitanisches, bald unter den Namen smyrnaisches Opium im Handel. Früher, als der Opiumhandel noch frei war, kam das türkische Opium in grossen Parthien nach Triest. Gegenwärtig wird es durch die smyrnaer Häuser meist nach London, nach holländischen Häfen und nach Neuyork versandt, von letzterm Orte wird auch die Versendung nach China besorgt. Die Verpackung ist in mit Blech gefütterten Kisten, von 80—90 Cheguis, wovon 100 auf 137 Pfund Baiersch Gew. gehen. Das Opium wird, sey es bei Uebernahme von den Producenten, oder bei Ablieferung an den Käufer einer Untersuchung unterworfen, und für die Unkosten dafür $\frac{1}{2}\frac{0}{0}$ in der Factura angesetzt. Den Ausschuss kaufen die Griechen, und bringen ihn auch auf die europäischen Märkte. Es ist falsch, dass das türkische Opium nur in grossen Kuchen vorkomme, man findet in jeder noch im Originalzustande befindlichen Kiste grosse, mittlere und kleinere Kuchen. Sehr beachtenswerth ist es, dass die innere Masse der kleinen Kuchen immer heller von Farbe ist als die der grösseren, Die Samen, welche bei dem Einpacken zwischen die Kuchen gestreuet werden, sind bekanntlich Rumex-Samen. Biltz zog daraus *Rumex crispus*, Bernhardi *R. Patientia*

var. orientalis, Wallroth hält sie für eine neue Species, *R. Dioscorides,* und Th. Martius für *R. orientalis Linn.* Dieses wäre also die erste Opiumsorte, das *türkische* Opium.

Die zweite Opiumsorte, das *ägyptische,* findet sich in Kisten von 100 — 130 Pfund. Die Kisten sind öfters mit Blech gefüttert, öfters nicht. Dieses Opium ist in Form, Grösse, Farbe u. s. w. sehr verschieden, so dass sich darauf keine Eintheilung begründen lässt. Man findet es in ganz kleinen Kuchen, wie in Broden von 1 — 2 Pfund und auch fehlerhafte Stücke sind dazwischen. Das türkische Opium kostet von der Regie 9¾ Fl. gegenwärtig, der Ausschuss 6 — 7 Fl., dagegen kostet das ägyptische, welches in neuern Zeiten durchgängig für Deutschland verschrieben wird 8¾ Fl. Die fünfte Sorte, welche Merck annimmt, ist nur ein schlechtes *Facticium,* und würde vergeblich mehr im Handel gesucht werden. Wir würden also in unserm Handel nur zwei Hauptsorten von Opium haben, deren grössere und geringere Reinheit zufällig und abweichend ist.

Die von Smyrna exportirte Menge Opium soll nach J. R. Mac-Culloch in manchen Jahren auf 400,000 Pfund steigen. Die Opiumhändler kaufen es im Innern von den Producenten zu billigen Preisen auf. Das beste wird zu Caissar, etwa 600 engl. Meilen von Smyrna entfernt gewonnen.

Die dritte Opiumsorte ist das *ostindische.* Seit langen Zeiten mag schon die Opiumgewinnung in Ostindien betrieben seyn, aber seit der Verkauf des Opiums in China so zugenommen hat, scheinen sich einzelne Provinzen Ostindiens vorzugsweise mit der Opiumproduktion zu befassen, besonders seit 1821 und 1822, wo das Malva-Opium Eingang in China fand. Vom ostindischen Opium kennt man das aus der Provinz Malva, Benares und Bahar, das letztere heisst auch *Patna-Opium.* Es kann hier jeder Opium bereiten, muss es aber zu festgesetzten Preisen an die ostind. Compagnie abliefern. Dieses Monopol soll in einigen Jahren einen Gewinn von 1,000000 Pfund Sterling eingetragen haben; seit die amerikanischen Schiffe jetzt so viel türkisches Opium nach China einführen, hat sich dieser Gewinn sehr verringert.

Die Opiumconsumtion in China, zum Essen, wie zum Räuchern, ist ungeheuer, und obgleich Todesstrafe auf die Einfuhr steht, wird dieser Handel doch mit der grössesten Sicherheit geführt, da die meisten chinesischen Beamten mit den Importeurs einverstanden sind. Die Hauptniederlage für

den chines. Opiumhandel ist Lintin, wo man sich eigener Schiffe dazu bedient. Der Opiumhandel von Ostindien nach China wird von Privatpersonen betrieben, da die ostind. Comp. selbst nicht geneigt ist, in dieses Land von der chines. Regierung verbotene Waaren einzuführen. Schon im Lande soll das ostind. Opium oft verfälscht werden, nicht aber das nach China auszuführende, und so ist das ostind. Opium nach Mac-Culloch sehr verschieden. Es wird nicht mit Rumex-Samen, sondern in Mohnblätter eingewickelt..

In jeder Kiste des bengalischen Opiums finden sich 40 Opiumbrode; die Kisten werden mit Häuten beschlagen und mit Packlinnen überzogen. Die Einfuhr des Opiums rührt daher, dass im Innern dieses Landes die Cultur des Opiums verboten ist. Dadurch entstand der Schleichhandel, der nach und nach zu einem Umsatz von 15 — 16 Millionen Thaler heranwuchs. Da nun dieses Opium mit Silber bezahlt werden musste, und nicht mit Waaren, weil nur so der Handel heimlich und schnell genug getrieben werden konnte, so stieg der Werth des Silbers mehr und mehr in China, und als ein Hülfsmittel dieser Noth wurde dem Kaiser die Legalisirung des Opiumhandels unter gewissen Beschränkungen vorgeschlagen.

Analysen.

Mulder hat 5 Sorten Smyrnaer Opium analysirt, und giebt deren Bestandtheile folgendermassen an. (*Berzel. Jahresb. XV.* 320.)

	1	2	3	4	5
Narcotin	6,8	8,2	9,4	7,7	6,6
Morphin	10,8	4,1	9,9	2,9	3,8
Codein	0,7	0,8	0,8	0,9	0,6
Narcein	6,1	7,5	7,7	9,9	13,2
Meconin	0,8	0,9	0,3	0,4	0,6
Meconsäure	5,1	3,9	7,6	7,3	6,6
Fett	2,2	1,4	1,8	4,2	1,5
Kautschuck	6,0	5,0	3,7	3,7	3,2
Harz	3,6	2,0	4,1	2,2	1,8
Gummoin	25,2	31,5	21,8	22,6	25,7
Gummi	1,0	2,9	0,7	3,0	0,9
Schleim	19,1	17,1	21,1	18,5	18,0
Wasser	9,8	12,2	11,4	13,1	14,0
Verlust	2,5	2,5	0,6	2,8	3,3

Das weingeistige Extract der Mohnkapseln, als Opium-Ersatz.

Winckler hat bei seinen verdienstlichen Untersuchungen über die Mohnsamenkapseln des blausamigen Mohns in den reifen Samenkapseln einen nicht unbedeutenden Gehalt von Morphium erhalten, dieselben Resultate hat auch Merck erhalten. Es lässt sich aus den neuen Untersuchungen über die Zusammensetzung des orientalischen

Opiums schliessen, dass dieselbe dem geistigen Extract aus reifen Mohnköpfen weit ähnlicher ist, als man bisher angenommen hat. Winckler stellte nun ein Extract aus Mohnköpfen auf folgende Weise dar. 592 Unzen völlig ausgetrockneter, von allen Samen sorgfältig befreiten gröblich zerstossener Mohnkapseln des *blausamigen Mohns* wurden mit 170 Pfund (à 12 Unzen) Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ 24 Stunden bei 40 — 60° R. digerirt. Von dem erhaltenen Auszug liessen sich durch Dest. 98 Pfund Weingeist wieder gewinnen, der jedoch nur zu technischen Zwecken verbraucht werden konnte, wegen seines üblen Beigeruchs. Es wurden 34 Unzen Extract erhalten. Dieses wurde mit Wasser ausgekocht, wobei eine Menge hellschmutzig brauner Flocken ungelöst blieben. Die colirte Auflösung wurde wieder verdampft, und das Extract mit 4 Pfund kalten dest. Wasser ausgezogen, wodurch ein hellbrauner pulvriger Rückstand blieb; die Auflösung gab jetzt 15½ Unze eines in jeder Menge Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ so wie in dest. Wasser ohne Rückstand löslichen Extracts von dunkelgelber Farbe, bitterm narkotischen Geschmack und Süssholzextractähnlichem Geruch. Nach längerer Zeit schieden sich in diesem Extract kleine Krystalle von Narcein ab.

1 Unze dieses Extracts gab 20 Gran reines, gänzlich narcotinfreies Morphium. Das Extract enthielt eine Säure, die sich nicht als Meconsäure verhielt, und die durch Behandeln der Auflösung des Extractes in Wasser mit Bleizucker aus dem Bleiniederschlage dargestellt wurde. Es gelang nicht, sie ungefärbt und in Krystallen darzustellen, sondern sie erschien als eine syrupsartige hellbraungelbe Flüssigkeit, deren Eigenthümlichkeit noch näher zu bestimmen ist. Ein Gehalt von Paramorphin, Codein und Meconin liess sich in dem Extracte nicht auffinden.

Die oben angeführte in kaltem Wasser unlösliche Materie, die beim Behandeln des weingeistigen Extracts mit kaltem Wasser zurückblieb, verhielt sich, nach ihrer Darstellung im reinen Zustande und sorgfältiger Untersuchung, als *Narcein*.

Der Rückstand, welcher bei der ersten Behandlung des weingeistigen Extracts mit kochendem Wasser hinterblieb, war eine bröckliche schwarzbraune Masse, enthielt Narcotin, Cerain, Myricin, die von Pelletier entdeckte ölige Säure, Chlorophyll, braunes Harz, so wie sie beim Opium sich finden.

Ueber die medicinische Wirkung dieses Opiumextractes hat Herr Medicinaldirector Dr. Gross in Darmstadt Versuche

angestellt, welche ergaben, dass es dem Opium zur Seite stehe, nur in so fern abweichend, als die doppelte Quantität genommen werden muss, um dieselbe Wirkung zu erhalten, auch scheint es nicht so leicht Verstopfung zu veranlassen als das Opium.

Wenn sich nun von chemischer wie von medicinischer Seite über die Wirksamkeit des Extractes der Mohnköpfe das günstigste Urtheil herausstellt, so muss man gewiss in Winckler's Vorschlag einstimmen, dass ein solches Extract in die Pharmakopöen aufgenommen werden würde, und die Aerzte dasselbe anwendeten. Von den bedeutenden Summen, welche für Opium ausgehen, würde auf diese Weise ein grosser Theil erhalten bleiben; wenn auch das Präparat durch die Menge des anzuwendenden Weingeistes etwas kostspielig kommen sollte, so ist dagegen das Material fast ganz werthlos, da die Mohnköpfe höchstens ein schlechtes Brennmaterial oder ein schlechtes Düngmittel abgeben. Möge diesem Vorschlage Winckler's die verdiente Aufmerksamkeit werden.

Hatchy.

Orientalisches Arzneimittel.

Der Semaphore von Marseille erzählt eine seltsame Geschichte von der Wirkung eines orientalischen Arzneimittel, *Hatchy*, welche denen des Opiums ähnlich scheinen, nur dass die Aufregung viel stärker ist; ein Theelöffel voll reicht hin, um die stärkste physische Organisation in die ausserordentlichste Extase, verbunden mit Phantasiren und Visionen, mitunter von heftigen Convulsionen begleitet, zu versetzen, wie dieses das Beispiel an drei jungen Männern ergab, deren jeder einen Theelöffel voll Hatchy zu sich nahm. Das Resultat des Versuchs war, dass nach Beendigung des ausserordentlichen Zustandes die Hatchyesser mehre Tage das Bett hüten und sich ärztlicher Pflege hingeben mussten, bis sie von der Hirncongestion, die anfangs ihr Leben bedrohete, befreiet waren. Briere de-Boismont von Montmartre hat angegeben, dass das *Hatchy* oder Hadschy ein Extract aus den Pistillen der Hanfblüthe und seit den frühesten Zeiten im Oriente in Gebrauch sey, man hat mehre Beispiele, dass nach dem Gebrauche des Hadschy bleibender Wahnsinn entstand. Der englische Reisende Madden fand in Cairo drei Wahnsinnige, die es durch Hadschy geworden. (*v. Froriep's N. Notiz. IV.* 175.)

Hyoscyamus albus.

In Griechenland.

Hyoscyamus albus und *Hureus* wachsen in Griechenland häufig. *H. niger* gehört aber zu den Seltenheiten, daher auch in den dortigen Apotheken die beiden ersten statt des *H. niger* eingesammelt werden. *H. albus* hat einen weit schwächern Geruch und wirkt nicht so betäubend; in therapeutischer Beziehung wurde auch schon öfters beobachtet, dass man, um den gewünschten Erfolg zu sehen, das doppelte Quantum des Krautes zu nehmen hat. (*Buchn. Repert. LXI.* 241.)

Strychnos toxifera.

Pfeilgift.

Nach Robert H. Schomburgk ist dieses der Baum, wovon die Indianer am Oronoko das berühmte Pfeilgift, *Wuraly* oder *Urari*, bereiten. Der Baum scheint bisher noch nicht beschrieben zu seyn, und es ist bemerkenswerth, dass nach *Dr.* von Martius die Indianer am Amazonenstrom ein ähnliches Gift von einer verwandten Species derselben Gattung bereiten. Die Bereitung des Giftes scheint sich auf die Macrosies der Pirarira und die Warpeshanas der Conoconberge in der Nähe des Aequators zu beschränken, wo die Pflanze wildwächst. Die Charaktere der Species sind folgende:

Strychnos toxifera Schomb., foliis ovato-lanceolatis, acuminatis, 3-4 nerviis utrinque ramulisque ferrugineo tomentosis, bacca polysperma. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. 3 Ser. X.* 72.)

Rhus Toxicodendron.

Wirksamkeit.

Bei Gelegenheit einer Mittheilung vom Medicinalrath Günther in Cöln über die Wirksamkeit von *Rhus Toxicodendron* bei Lähmungen, bemerkt Buchner, dass *Rhus Toxicodendron* und *Rhus radicans* von einigen Botanikern für zwei verschiedene Species, von andern aber nur für Varietäten einer Species gehalten werden, dass aber beide einen scharfen Milchsaft enthalten, beide in medicinischer Hinsicht keinen Unterschied machen mögen und daher auch beide benutzt werden. Schon die Wirkung der Ausdünstung des Gewächses zeigt, dass der wirksame Hauptbestandtheil desselben flüchtig sey, und es ist ersichtlich, dass die scharf ausgetrockneten und nachlässig aufbewahrten Blätter, so wie ein durch Ausko-

chen bereitetes Extract eine unzuverlässige Wirkung besitzen müssen. Nur die frischen Blätter bei anfangender Blüthezeit und der daraus ausgepresste Saft können die volle Wirksamkeit besitzen, daher eine Conserve der frischen Blätter, oder der durch Weingeist oder Zucker vor dem Verderben geschützte, oder zu Extract abgedampfte Saft derselben als Arzneimittel benutzt werden sollten. Es ist bekannt, dass man bei diesen Arbeiten mit vieler Vorsicht verfahren muss. (*Buchn. Repert. LVIII.* 335.)

Aloe.

Socotrinische.

Die Ausfuhr der Aloe auf der Insel Socotora ist in neuern Zeiten sehr vernachlässigt; 1832 wurden nicht mehr als 2 Tonnen ausgeführt, obwohl die Pflanze über die ganze Insel ausgebreitet ist. Sie ist wahrscheinlich mit *Aloe officinalis Forskal* identisch. Die Blätter sind kurz und röthlichbraun gefleckt, die Blüthen sind roth. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. etc.* 3 *Ser. X.* 226.)

Manna.

Vom Berge Sinai.

In Wady Hebron wird die Manna durch die Beduinen erhalten, welche sie früh Morgens sammeln, durch Leinwand pressen und in Häute oder Kürbisflaschen thun. Man gewinnt nicht über 700 Pfunde. Sie ist dunkel bernsteinfarbig, von Consistenz und Geschmack des Honigs und wird nur nach grossen Regen gesammlet. Ein Theil wird von den Beduinen verbraucht, ein anderer Theil nach Cairo gesandt, und etwas erhalten die Mönche des Klosters des Berges Sinai, welche sie an russische Pilger verkaufen, die sie als Beweis der Wahrheit der in der heiligen Schrift erzählten Begebenheit mit hoher Verehrung empfangen. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz. etc.* 3. *Ser. X.* 226.)

Eicheln.

Eichelnkaffe.

Um dem Eichelnkaffe den bittern unangenehmen Geschmack zu nehmen, räth Noel Thionville, die zerschnittenen Eicheln mehrmals mit kaltem Wasser zu maceriren, bis dieses nicht mehr gefärbt werde, die Eicheln dann in einem Ofen zu dörren, von den Schalen zu befreien und dann zu rösten. (*Annal. der*

Pharmac. XIX. 346.) Ob dieses gewiss umständliche Verfahren, besonders in Betreff des Zerschneidens der Eicheln, angemessen, möchte zu bezweifeln seyn, das Wasser dürfte auch einen wirksamen Bestandtheil der Eicheln mit ausziehen, und an den Geschmack des Eichelnkaffes gewöhnen sich auch Kinder leicht.

Sarsaparille.

Von Tampiko.

Unter dem Namen *Sarsaparilla* von *Tampico* hat Virey eine Sarsaparille erhalten. Tampiko, ein Hafen des mexikanischen Golfs, ist nicht weit von Veracruz, Honduras und den andern Gegenden, wo die besten Sorten der Sarsaparille gesammelt werden. Die in Rede stehende Sarsaparille von Tampiko hat im Allgemeinen die Structur der wahren Sarsaparille, sie hat aber eine sehr helle, wenig bräunliche Farbe; ihre Wurzeln sind gestreift, lang, zähe und etwas voluminöser als bei den andern Arten; sie schmeckt schleimig süsslich, dabei wenig bitter, der Holzkörper ist dünner, und die Rindensubstanz stärker als bei den andern Arten. Sie scheint überhaupt sehr mucilaginös zu seyn und weniger *Sarsaparin* zu enthalten. Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der wahren Sarsaparille ist es wahrscheinlich, dass sie eine weisse Varietät von *Smilax officinalis*, die vielleicht durch Einfluss des Climas oder Degeneration durch Cultur entstanden ist.

Es mögen individuelle Krankheitsfälle eintreten, wo die Sarsaparille von Tampiko eben wegen ihres milderen Charakters vor den anderen lösbarern und kräftigern Arten der Sarsaparille Vorzüge verdient. (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 139.)

Aristolochia antihysterica.

Untersuchung der Wurzel.

Die Wurzel und Stengel der in Brasilien wachsenden *Aristolochia antihysterica Mart.* werden dort gegen Hysterie gebraucht. Die Wurzel dieser Pflanze ist von Wittstein untersucht (*Buchner's Repert. XVII.* 145.). Die Wurzel besteht aus ästigen leichten, etwas gewundenen, grüngelben querrissigen $\frac{1}{4}$ - 1 Zoll im Durchmesser haltenden, $\frac{1}{2}$ - 1 Fuss langen Stücken, ist braun, hat einen schwachen Geruch, beim Schaben mit einem Messer entwickelt sie einen Geruch nach Wasserfenchel und Galban, sie schmeckt kräftig, etwas brennend und nach Wasserfenchel. Auf dem

Querschnitt zeigt sich ein aus vom Mittelpunkt strahlig auslaufenden Blättern bestehender Kern, die eine Menge Luftgänge enthalten. Die Wurzelrinde ist ½ - 1 Linie dick, da wo sie sich schwierig abtrennen lässt, bemerkt man deutlich die Zwischenlagerung eines harzigen Stoffs. Sie besteht aus zwei Schichten, wovon die äussere runzlig, schwammig dunkelbraun ist, erdig schmeckt, die innere dünner und heller und im Geruch und Geschmack dem Kern ähnlich ist, obwohl in geringerem Grade. Die chemische Untersuchung ergab folgende Bestandtheile in 20:

		Rinde	Kern
ätherisches Oel		Spuren	
Korkcerin		0,25	0,04
Weichharz		1,15	0,67
Hartharz		0,13	0,33
Gummoin		5,40	2,60
Eiweissstoff		0,06	Spuren
Stärkmehl		0,55	1,63
Chlorkalium und Chlorcalcium		0,16	0,56
Faser		9,07	11,65
schwefels. Kali u. Chlorkalium	in d. Asche	0,15	
schwefels. Natron und Chlornatrium	in d. Asche	—	0,02
phosphors. Kalk u. kohlens. Kalk	in d. Asche	0,24	0,07
Eisenoxyd	in d. Asche	0,02	0 01
Kieselerde	in d. Asche	0,18	0,07
Wasser		2,00	1,52
		19,36.	19,17.

Granatbaumwurzel.

Untersuchung der Wurzelrinde.

Das wässrige Extract der Wurzelrinde des wilden Granatbaums giebt nach **Landerer** mit Alkohol eine grünlichgelbe Tinctur von eckelhaft bitterm Geschmack, die sehr *brechenerregend* wirkt, und durch freiwilliges Verdunsten bleibt eine körnig extractartige Masse zurück, aus der man durch Auflösen in Alkohol und Reinigen mit Thierkohle seidenglänzende, sternförmig gruppirte Krystalle erhalten kann, die scharf schmecken, erhitzt zum Theil sublimiren, aber dann den bittern Geschmack gänzlich verloren haben, in Wasser sind sie schwerlöslich, in Aetzammoniak und Säuren lösen sie sich auf, ohne dass krystallisirbare Verbindungen entstehen und mit Schwefelsäure geben sie eine rothe Auflösung. (*Buchn. Repert. LXI.* 92.) Die Natur dieser Substanz geht aus dem Vorstehenden nicht scharf

hervor, und es ist gewiss zu wünschen, dass Landerer eine ausführlichere Untersuchung derselben vornehmen möchte.

Juniperus phoenicea.

Griechisches Arzneymittel.

Juniperus phoenicea wächst, nach Landerer, in Griechenland nicht selten. Der Strauch erreicht eine Höhe von 6-7 Fuss; seine erbsengrossen rothbraunen Beeren schmecken angenehm süss, mehlig, aber weniger aromatisch als die Beeren von *Juniperus communis*. Die Griechen bereiten daraus durch Destillation einen *Spirit. Juniperi*, der als Magenmittel in grossem Ruf steht. Die reifen Beeren werden mit den Oliven ausgepresst, und dieses Oel wird als beruhigendes Mittel bei Kinder- und Milzkrankheiten gebraucht. (*Buchn. Repert. LXI.* 236.)

Sabina.

Analyse.

Eine Analyse des frischen Krautes dieser Pflanze hat Gardes zu Perigueux angestellt. Er fand darin Gallussäure, Chlorophyll, Faser, Extractivstoff, Harz, Aetheröl und Kalksalz. Ein Alkaloid und eine organische Säure wurden nicht aufgefunden. Die chemische Kenntniss der Sabina hat durch diese Arbeit nicht viel gewonnen. (*Journ. de Chim. med.* 2. *Ser. III.* 335.) Für den Gebrauch der Sabina empfiehlt G. Täfelchen noch folgende Formel:

Pulv. Sabin. . .	2	*Unc.*
Sacchar. . . .	22	—
Traganth. . .	1	*Drchm.*
Aq. menth. . .	1	*Unc.*

m. f. tab. pond. Gran. XII.

Es wird hierdurch der unangenehme Geruch der Sabina sehr verhüllt.

Fumaria Vaillantii.

Scharfer Stoff.

Die Blüthen der *Fumaria Vaillantii* enthalten nach Landerer eine brennende Schärfe, und auch andere *Fumarien*, als *F. spicata* und *officinalis* scheinen eine narkotische Wirkung zu besitzen. (*Buchn. Repert. LVII.* 203.)

Chimophila corymbosa.

Wirkung.

Die *Chimophila corymbosa* (*Pyrola umbellata*) ist schon seit langer Zeit in die Pharmakopoe der Vereinigten Staaten eingeführt. Nach Fote schreibt man dieser Pflanze besonders kräftige diuretische Wirkungen zu, bei Wassersuchten wird sie viel angewandt, doch scheint sie der Bärentraube sehr ähnlich zu seyn. *Dr.* Mitchell fand sie, auch örtlich angewendet, sehr wirksam bei Wechselfiebern und Rheumatismus.

Brombeerstrauch.

Als Gerbematerial.

Patterson bedient sich der Wurzeln, Stämme und Aeste des Brombeerstrauchs zum Gerben. Er lässt sie im Frühjahr sammlen, trocknen, mahlen, und dann durch Abkochung oder Maceration, ganz wie bei Eichenrinde, eine Gerbeflüssigkeit bereiten. (*Rep. of. pat. Jan. Febr.* 1837; *Polyt. Centralbl.* 1837. 319.)

Nelkenzimmt.

Ueber die verschiedenen Arten des Nelkenzimmts hat Dierbach einige Bemerkungen mitgetheilt. (*Annalen der Pharmacie. XXI.* 214.)

a) *Ostindischer* oder *zeilonischer Nelkenzimmt.* Er stammt von *Myrtus caryophillata Linn.* (*Calypthrantes cariophyllata Gärtn.*, *Syzygyum caryophyllaceum Gärtn.*) Findet sich im Handel in langen, dünnen, gerollten, in einander gewickelten Stücken, ohne Epidermis, ist rothbraun oder schwärzlich, riecht nach Zimmt und Nelken und schmeckt scharf pfefferartig.

b) *Brasilischer Nelkenzimmt* stammt von einem in den brasilischen Wäldern einheimischen, auch cultivirt werdenden Baume, den Aublet zuerst unter dem Namen *Licaria gujanensis* beschrieb, und sein Holz als Rosenholz (*Rosi de Rosa*) bezeichnet. Martius nannte ihn *Persea caryophyllata* und sagt, dass sein Holz von den Bewohnern Pfefferholz (*Lignum capsici*) genannt werde. Kosteletzky beschreibt den Baum als *Ocotea caryophyllata* und G. Nees v. Esenbeck als *Dicypellium caryophyllatum.* Die *Cassia caryophillata* wird zwar wenig mehr gebraucht und die Beschreibungen davon weichen öfters ab, doch muss man immerhin darauf aufmerksam machen, dass, ob-

wohl der asiatische Nelkenzimmt von einem Baume aus der Familie der Myrtaceen, der brasilische von einem Baume aus der Familie der Laurineen stammt, beide im Geschmack und Geruch sehr ähnlich sind.

Culilawan-Rinde.

Von dem Bitterzimmt, *Cortex Culilawan* oder *Cortex caryophylloides* giebt es mehre wohl zu unterscheidende Sorten, worüber Blume einiges mitgetheilt hat. Er ist in Java, auf den Molukken und in China, wohin die Holländer bedeutende Mengen ausführen, sehr geschätzt, als Präservativ gegen Cholera und krampfhafte Affectionen des Unterleibs. Nach Blume's Untersuchungen hat Rumph einige verwandte Arten, welche fast dieselbe Rinde liefern, mit einander vereinigt, so dass es wirklich drei verschiedene Bäume giebt, von welchen der *Cortex Culilawan* der Officinen abstammt, zwei davon wachsen auf Amboina, die dritte, die schlechtere Sorte liefernd, ist auf dem malayischen Archipel zu Hause und auch unter dem Namen *Sintoc* bekannt.

Diese Bäume sind *Cinnamomum Culilawan Blume* (die weisse Culilawanrinde nach Rumph), *Cinnamomum* (*Caryophylloides*) *rubrum Bl.* (die rothe Culilawanrinde) und *Cinnamomum Sintoc Bl.*

Von den verwandten *Cinnamomum*-Arten sind hier noch in Betracht zu ziehen:

C. xantaneurum Bl. Auf Neuguinea. Die Rinde ist nach Rumph brauner und schärfer als der Culilawan aus Amboina und wird für eine Sorte Massoy gehalten.

C. nitidum Hooker (*Laurus caryoph. Reinwardt., Cinnamomum encalyptoides Nees, Plant. off. I. H. Suppl.*) In Java und Sumatra einheimisch. Die Rinde ist braun, schleimig, schmeckt nach Zimmt und Nelken fast wie *Cortex Massoy*. (Vgl. Dierbach in *Annal. de Pharmac. XXI.* 214.)

Massoy-Rinde.

Von dieser sind wohl zu unterscheiden:

1) *Cortex Massoy aus Neuguinea.* Rumph nennt diese Rinde auch *Cortex Onienius.* Sie kommt in Stücken von 2½ Fuss Länge vor, fingerdick, dunkelroth, von weisslichen Adern durchzogen, riecht den Cubeben ähnlich, schmeckt scharf gewürzhaft fast wie Cubeben.

Als Kennzeichen der Güte sieht man an, wenn mit dem Nagel gemachte Querstriche schwarz werden und fettiges Ansehen annehmen.

2) *Cortex Massoy aus Java.* Sie stammt von *Cinnamomum Kiamis Nees* (*C. Burmanni Blume*). Auch diese muss nach Rumph, wie auch Waitz anführt, einen tiefbraunen fettartigen Strich geben. (*Annal. der Pharmacie. XXI.* 217.)

Quercus suber.

Bildung des Korks.

Ueber die Entwicklung des *Korks* hat Dutrochet einige Bemerkungen mitgetheilt. Im Allgemeinen betrachtet man den Kork als eine Entwicklung der äussern Lage des Zellgewebes der Rinde von *Quercus suber;* indess hat diese Substanz einen ganz verschiedenen Ursprung. Die äussere Hülle der Gewächse besteht nämlich aus zwei Theilen, aus der Epidermis, und der von A. Brogniart unterschiedenen Zellenhaut (*Peau cellulaire*), die man früher mit der Epidermis verwechselte. Diese Haut wächst, nach Dutrochet, durch die Production neuer Zellen auf ihrer Innenseite, und diese centripetale Richtung bewirkt die Bildung des Bastes. Das Corticalparenchym ist darauf ohne Einfluss, es sey denn, dass dadurch die zu dieser ausserordentlichen Entwicklung der Zellenhaut nothwendigen ernährenden Flüssigkeiten zugeführt würden. Die ältesten Zellen des Korks sind also die äussersten und die jüngsten die innersten. Das Gewebe ist in Lagen auf einander geordnet, von deren jede einem Jahrgange entspricht.

Es giebt eine Varietät *Ulme*, die ebenfalls Kork erzeugt, er findet sich aber nur auf den ältern Zweigen. Das Innere der Dornen des *Rosenstock's*, eben so die Dornen vom *Zanthoxylum juglandifolium* und unter den Monocotyledonen die Korkbildung bei *Tamus Elephantipes,* auf dem ungeheuren von der Luft lebenden Rhizom dieses Gewächses gehören hierher; es findet diese Bildung statt, in derselben Art wie bei den andern Gewächsen. (S. *Journ. de Chim. med.* 2. *Ser. III.* 148.)

Cornus florida.

Gebrauch u. Analyse.

Die Rinde von *Cornus florida* wird von den amerikanischen Aerzten mit Erfolg als Ersatz für China gebraucht. Nach Walker ver-

mehrt sie die Stärke und Häufigkeit des Pulses. Die Indianer bedienen sich der Blumen häufig als Farbemittel. Nach James Cockburn enthält die Rinde: Harz, Gummi, Gerbstoff, Gallussäure, Oel, fette Materie, eine krystallinische Materie, bittern Extractivstoff, Wachs, rothe färbende Materie, Faser, Kali- und Kalksalze und Spuren von Eisen. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 76.)

Pinus maritima.

Die Rinde, Bestandtheile.

Die Rinde von *Pinus maritima*, die in Euböa häufig wächst, ist nach Landerer rothbraun, geruchlos, von aromatischem Geschmack, dabei adstringirend und auffallend sauer. Sie giebt mit Wasser auch ein sehr saures, rein bitter, nicht merklich adstringirend schmeckendes Infusum. Auch die mit der Rinde dargestellte Tinctur enthält die Säure, die nach Absonderung des Gerbestoffs durch Hausenblasenlösung eine dickliche saure Flüssigkeit giebt, in welcher glänzende Krystallgruppen sich bilden, welche die reine Säure sind. Bleibt die wässrigte Infusion längere Zeit an der Luft stehen, so schimmelt sie, und es bilden sich viele Krystalle darin, die aus ihrer Auflösung in warmem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisiren, sauer reagiren, in Weingeist schwerlöslich, in Aether fast unlöslich sind, und keine Gallussäure seyn können, weil Eisenoxydlösung dadurch nicht schwarzblau gefärbt wird.

Die Tinctur und das wässrige Extract übertreffen in vielen Wirkungen die meisten Adstringentien*, und wirken äusserst blutstillend, selbst in einzelnen Fällen mehr als Kreosotwasser. Ohne Zweifel spielt der Gerbestoff hierbei die Hauptrolle, während die vorhandene freie Säure die Wirksamkeit noch vermehrt. Es ist sehr zu wünschen, dass Landerer eine ausführlichere Untersuchung der Rinde und der darin enthaltenen Säure vornehmen möchte. (*Buchn. Repert. LXI.* 230.)

Lindenblüthe.

Analyse.

Eine Analyse der Lindenblüthen (die Species ist nicht angegeben) hat Siller in Petersburg angestellt. Er fand in 2000 Th.:

Chlorophyll	15,5
Balsamharz	39,5
Zucker, als gelber Syrup mit pflanzens. Salz	66,0
Extractivstoff von bitterlichem Geschmack	26,5
Gummi	95,0
Eiweiss	15,5
Faser	280,0
riechenden Stoff, unwägbar .	
	1800.

Auch durch wiederholte Cohobation liess sich kein ätherisches Oel, sondern nur ein stark und angenehm riechendes dest. Wasser erhalten *). Die beste Art der Ausziehung ist das Uebergiessen mit kochendem Wasser und Erkaltenlassen unter öfterm Umrühren; ½ Drachma getrockneter und fein gehackter Lindenblüthen macht auf diese Weise 12 Unzen Wasser zu einer schleimigen etwas süsslich schmeckenden und schwach nach den Blumen riechenden Flüssigkeit. (*Jahresb. d. pharmaceut. Gesellschaft zu Petersb.* 1836. 20. 21.)

Nelkenpfeffer.

Eintheilung u. Beschreibung.

Die verschiedenen Sorten des Nelkenpfeffers, Piments oder englischen Gewürzes, kommen alle von Bäumen aus der Familie der Myrtaceen. Dierbach hat darüber eine neue Abhandlung und Zusammenstellung geliefert. (*Annalen d. Pharmacie. XXI.* 205.) Man kann folgende Eintheilung machen:

a) *Mexikanischer Piment.* Der erste Piment scheint durch die Spanier aus Mexiko eingeführt worden zu seyn, und vielleicht gehört dahin jenes von Clusius beschriebene Gewürz, das er *Amomum quorundam* nennt und irrig für *Caryophyollon Plinii* hält. Es scheint von verschiedenen Bäumen eingesammelt zu werden, aber jetzt aus dem Handel verschwunden zu seyn. 1. Von *Myrtus tabasco W.*, einem Baum, den v. Humboldt in Cumana und Schiede in Mexiko antraf, letzter nennt ihn *Myrtus Pimenta* und *Pimenta de Tabasco Hispano-Mexicanorum* (Vergl. *Linnaea IX.* 559.) Auch gehört wohl der *Piment de l'île de Tabajo* hieher, welchen Guillemin anführt, aber irrig ist dessen Annahme, dass dieses Gewürz von *Myrica pimentoi-*

*) S. d. Versuche von Buchner *jun.* in B. VIII. 75. 2. R. dieser Zeitschrift.

des Decand. abstamme. 2. Von *Myrtus pseudo-Caryophyllus Gomez*, (*Eugenia Pseudo-Caryophyllus Decand.*). Merat und Lens erhielten von Gomez selbst die Näglein oder Kelche dieser Art unter dem Namen *Craveiro* oder *Cravo de terra.* Dieser Baum wächst nicht nur in Mexiko, sondern auch in Brasilien. Die Brasilier benutzen die Nelken und Früchte als Gewürz und bereiten nach Martius durch Infusion mit Weingeist einen tonischen Magenlikör davon.

b) *Jamaikanischer Piment.* Dieses ist die jetzt bekannteste und verbreitetste Sorte. Die Botaniker sind aber über die Gattung, in welche der Baum, der dies Gewürz liefert, gehört, nicht einig. Linné nannte ihn *Myrtus Pimenta*, Decandolle beschreibt ihn als *Eugenia Pimenta* und Kosteletzky als *Pimenta aromatica.* Das ätherische Oel des Piments soll öfters unter dem Namen *Carpobalsam* in Handel kommen, und die Blätter des Baumes sollen so viel Gerbstoff enthalten, dass man sie in ihrem Vaterlande als Gerbematerial benutzt. Nach Kosteletzky sollen auch die unreifen Früchte von *Myrtus caryophillata Jacquin* (*Myrtus acris Swarz*, *Myrica acris Decand.*, *Pimenta acris Kosteletzky*) unter dem Namen *Sem. Amomi* vorkommen. Dieser Baum wächst auf den Antillen. Seine Blüthen riechen nach Nelken und werden wie bei uns die Loorbeerblätter gebraucht, und die Früchte zu einem Tafellikör benutzt, den die Franzosen *Boir d' Inde* nennen. Nach Merat und Lens darf dieser Baum aber nicht mit *Myrtus Caryophillata* verwechselt werden.

c) *Brasilischer- oder Kron-Piment* mit Unrecht auch mexikanischer Piment oder *Mala guetta* genannt. Dieser gehört jetzt zu den seltensten Arzneidroguen. Er ist dem jamaikanischen Piment ähnlich, allein statt einer Oeffnung an der Spitze, wie bei diesem, findet man um die viel grössere Oeffnung einen hervorstehenden zugerundeten Raum, auf dem früher eine Art Haube oder *Calyptra* sass, weshalb Saint-Hilaire den Strauch *Calyptranthes aromatica* nennt. Merat und Lens, von denen diese Nachrichten herrühren, nennen den Baum *Myrtus aromatica.* Da die Blüthenknospen dieses in den Urwäldern um Rio Janeiro wachsenden Baumes sehr aromatisch sind, und die Stelle der Gewürznelken vertreten können, so empfiehlt Saint-Hilaire die Cultur desselben angelegentlich.

Es scheint, dass es noch eine zweite Sorte Kron-Pi-

ment giebt, die sich von dem gemeinen jamaikanischen nur durch die ovale nicht rundliche Form unterscheidet, und die man von *Myrtus citrifolia Poiret* (*Myrica pimentoides Dec.*, *Pimenta citrifolia Kosteletzky*) ableitet, einem Baum, der auf den Karaiben und in Ostindien cultivirt wird. Was man in deutschen Treibhäusern als *Myrtus pimenta* findet, soll meist nur diese *Myrtus citrifolia* seyn.

Vanille.

Cultur in Europa.

Herr Morren in Lüttich hat daselbst mehre Vanillepflanzen gezogen. Er hat von einer einzigen Staude 54 reife Schoten geärndtet, und von einer zweiten Staude an 100. Die Resultate wurden durch die künstliche Befruchtung erlangt. Die von R. Brown beschriebene *Vanilla aromatica Swarz*, ward 1739 von H. P. Miller und die *V. planifolia Andrew* 1800 in Europa eingeführt. Bisher scheint man von diesen Arten noch keine Früchte erlangt zu haben, wahrscheinlich weil man die künstliche Befruchtung der Blüthen unterliess. Uebrigens kamen die Früchte schon 1500 mit dem Indig, dem Cacao u. s. w. nach Europa. (*v. Frorieps N. Notizen. IV.* 72.)

Cacao.

Cultur.

Ueber den Cacao hat Boussingault einige Notizen mitgetheilt (*L' Institut Nr.* 182. 1836; *Journ. de Chim. med.* 2. *Ser.* 685.) Die Cacaopflanzungen bedürfen einen fruchtbaren Boden, Wärme, Feuchtigkeit und Schatten. Der Baum gedeihet nur in Gegenden, die eine mittlere Temp. von 24-27° haben, bei niedrigern Temp. wird die Frucht nur unvollkommen oder nie reif.

Die Bohne braucht 10 Tage um zu keimen; nach drei Wochen kann sie 0,18 Meter hoch seyn und 4-10 Blätter haben. Nach 2 Jahren ist sie 1,2 bis 1,6 Meter hoch; man nimmt dann die beiden obersten Aeste weg, damit die untern kräftiger werden.

Bei einem Alter von 30 Monaten fängt die Staude an Früchte zu tragen, in ihrem vierten Jahre wird sie eigentlich tragbar in den Gegenden, die eine mittlere Temp. von 27,5° haben, in weniger warmen Gegenden erst im sechsten bis achten Jahre. Von der Blüthe bis zur Fruchtreife gehen gewöhnlich vier Monate hin. Ist die Frucht reif, so wird

sie zerschnitten, die Stücke werden zerbrochen, die Bohnen aus dem Mark genommen und in Haufen unter ein Schirmdach gelegt, wo sie sich beträchtlich erhitzen, gähren und Kohlensäure und Weingeistdämpfe entwickeln. Hierbei nimmt das äussere der Bohne die braune Farbe an. Nach Zerstörung des Zuckerstoffs werden die Bohnen auf Hürden verbreitet und in der Sonne getrocknet; sie haben dann die Hälfte ihres Gewichts verloren. Der Cacaobaum kann 30 Jahre alt und 5 Meter hoch werden. Er liefert jährlich $1\frac{1}{2}$-2 Pfund trockne Bohnen.

Zusammensetzung.

Die Bestandtheile der Cacaobohnen sind eine *stickstoffhaltige Substanz*, ein *aromatisch riechendes Aetheröl* und die *Cacaobutter* und *coagulirtes Eiweiss*.

Cacaobutter.

Die Cacaobutter, die man durch Kochen der frischen Bohnen mit Wasser erhält, scheint aus fetten Körpern von verschiedener Schmelzbarkeit zu bestehen, sie riecht wie die geröstete Cacao, ist blassgelb, fängt bei 30° C. an zu schmelzen, bei 40° ist sie völlig geschmolzen, und sieht dann aus wie Olivenöl, sie lässt sich bis 24° erkalten ohne fest zu werden. Bei 23,5° ist sie durchaus fest. Sie besteht aus:

Kohlenstoff	76,6
Wasserstoff	11,9
Sauerstoff	11,5
	100.

Gallae pistacinae.

Bildung und Beschreibung.

In neuern Zeiten haben im südlichen Teutschland die Auswüchse an den Aesten der Terebinthe (*Pistacia Terebinthus L.*), die durch den Stich eines Insekts erzeugt werden und unter dem Namen *Carobe del legno di Giuda, Carobe de Giuda, Carobe de Inda* bekannt sind, als Heilmittel Aufmerksamkeit erregt. Früher waren sie unter dem Namen *Folliculi Pistaciae* bekannt, da sie aber keine Balgkapseln sind, mit denen sie höchstens in der Form Aehnlichkeit haben, so schlägt Th. Martius dafür den Namen *Gallae pistacinae, Terpentingalläpfel* vor. Dieser ausgezeichnete Pharmacognost hat über diesen Gegenstand eine interessante Abhandlung mitgetheilt. Schon ältere Botaniker gedenken dieser schotenähnlichen Auswüchse, so Tabernämontanus, Camerarius, Bauhin und Löffling. In neuern Zeiten haben Prof. von Schlechtendal,

Brunner und Ferussac darauf aufmerksam gemacht. Letzter hat in *Deveaux Journal de Botanique* (*III.* 162.) eine Abhandlung über die Terebinthen und über die Auswüchse, welche die *Aphis Pistaciae Linn.* darauf hervorbringt, bekannt gemacht.

Schon den Griechen und Römern waren die blasenartigen Auswüchse der Terebinthen- und Pistacienbäume bekannt, Theophrast und Plinius sprachen davon, und seit undenklichen Zeiten bedient man sich derselben im Orient in der Färberei; auch geschieht dieses noch in Spanien. Monachius scheint zuerst die drei Varietäten dieser Galläpfel unterschieden zu haben.

Ferussac giebt eine Beschreibung dieser drei Varietäten. Die erste sind schotenförmige Bälge, durch die erste Abart des Insectes des Pistacienbaums (*Aphis pistaciae ramulorum*); die zweite kugelförmige Bälge, durch die zweite Abart (*A. pistaciae pedunculorum*); die dritte ausgestopfte Wülste, durch die dritte Abart (*A. pistaciae foliorum*) hervorgebracht.

Diese drei Arten von Auswüchsen sind reif korallenroth, vor der Reife grün, alle sind hohl, hart, lederartig und zuweilen mit einer hellen Flüssigkeit angefüllt, in welcher die Insekten schwimmen, beim Zerbrechen schwitzt aus ihrem Gewebe ein angenehm riechender Terpentin. Diese Gallen fangen an, im Frühjahr sich zu entwickeln, und haben gegen Mitte des Herbstes ihre Entwicklung erreicht.

Die erste Abart dieser Gallen findet sich stets auf der Spitze der Zweige, sie sind blasskorallenroth, wie gefleckt, endigen in eine Spitze, gebogen, meist in Büschel vereint, die stärksten 8 - 9 Zoll lang und 2 Zoll im Durchmesser.

Die zweite Abart ist kuglig oder halb zirkelförmig, gelblich oder lebhaft roth, erreicht die Grösse eines kleinen Apfels und findet sich auf den Blattrippen.

Die dritte Art, in Wülsten, wird durch den Rand des Blatts gebildet, welcher sich bis zur Mittelrippe zurückbiegt und eine dicke Einfassung bildet.

Alle diese Gallen werden im Alter schwarz, zerbrechlich und fallen meist zu Ende des Winters ab.

Durch Herrn Julius Stettner in Triest erhielt Martius Exemplare dieser Terpentingallen. In einigen derselben fand er beim Zerbrechen den innern Raum mit Insekten ganz angefüllt, die Professor Germar in Halle als *Chermes Pistaciae* bestimmt; der flüssige Inhalt der Blasen wird von diesen Insekten secernirt, obwohl man

deren Secretionsorgane noch nicht kennt; der staubige Inhalt der Blasen stammt theils von dem Kothe, theils von abgestreiften Puppenhülsen, und vielleicht auch von seiden- oder flockenartigen Secretionen dieser Thiere ab.

Die Terpentingalläpfel stellen nach Th. Martius meist hornförmige, rundliche oder breitgedrückte, mannichfach gebogene Formen dar, von gelbröthlichbrauner Farbe, längsfurchig, oft mit glänzenden schwach harzigen Stellen und von ausgeschwitztem Harz überzogen. Auf dem Bruch findet man regelmässig stehende Vertiefungen, wahrscheinlich Harzgänge. Innen ist die Farbe wenig von der äussern verschieden. Die grossen Schoten sind breitgedrückt, die kleinen voller und runder. Sie lassen sich leicht pulvern, und geben ein braunröthliches Pulver. Sie riechen ätherisch terpentinartig, und schmecken schwach zusammenziehend, säuerlich harzig.

Nach einer Analyse, die Ricker mit den Pistaciengallen unternommen, bestehen sie aus grünem Pflanzenwachs, Hartharz (in Aether und Alkohol löslich), Gallussäure, Gerbsäure, gummigen Extractivstoff, Halbharz, Aetheröl, Faser, Chlorkalium, schwefels. und pflanzens. Kali, kohlens. Kalk und Kieselerde. (*Annalen der Pharmacie. XXI.* 179.)

Galactodendron utile.

Beschreibung. Von dem Kuhbaum (*Galactodendron utile*) hat N. K. Porter von Caraccas aus eine Beschreibung mitgetheilt. 40-50 engl. Meilen von Caraccas in den Wäldern fand P. diesen merkwürdigen Baum, der jede Vorstellung übertrifft, selbst nach der Beschreibung von Humboldt. Der Stamm dieses kolossalen Wunderbaums mass, ohngefähr 5 Fuss über der Wurzel, über 20 Fuss im Umfange, und hatte eine Höhe von volle 60 Fuss, ehe irgend ein Blatt oder Zweig erschien. Erst in dieser ausserordentlichen Höhe breiteten sich Aeste und Zweige nach allen Richtungen aus, über 25 Fuss rund um den Stamm, dicht bedeckt mit dunkelgrünen glänzenden Blättern, deren jedes 12-16 Zoll lang und 3-4 Zoll breit. Dieser prächtige grüne Theil des Baums liess sich auf 40 Fuss schätzen, so dass die ganze Höhe desselben an 100 Fuss betrug. Etwas entfernter von diesem standen andere, die noch höher und noch dicker waren.

So wie ein tiefer Einschnitt in die Rinde gemacht wurde, brach ein schneeweisser Strom hervor, so stark,

dass in einer Viertelstunde man eine ganze Flasche mit der Milch füllen konnte. Sie ist von der Kuhmilch nicht zu unterscheiden, nur hinterlässt sie einen schwach bittern Nachgeschmack. Die Rinde ist röthlich, ins Blassgelbe und Olivengrüne, unter der Oberhaut findet sich eine anderthalb Zoll dicke kastanienbraune Lage, worin die Milch enthalten zu seyn scheint. Die Wurzel ist weiss, hart und gleicht dem Buxbaum *).

Analyse der Milch.

Eduard Solly hat eine Analyse der Milch des Palo de Vacca oder Kuhbaums angestellt. Er fand darin:

Galactin	30,57
Gummi und Salze, besonders essigs. Bittererde	4,37
Gluten und Eiweiss	3,06
Wasser	62,00
	100.

Galactin.

Das Galactin, aus seiner Auflösung in Aether in reinem Zustande dargestellt, ist durchscheinend, blassgelb, zähe, in der Kälte hart und brüchig, schmilzt bei 120-130° F., wird bei 500° F. ohngefähr völlig verflüchtigt, zum Theil zersetzt, ein sehr brennbares Fluidum gebend. Auf kochendem Wasser fliesst es wie ein Oel, ein Theil wird aber mit den Wasserdämpfen fortgeführt. Es lässt sich mit Kali nicht verseifen, ist löslich in Alkohol, noch löslicher in Aether, durch Wasser wird es aus der Alkohollösung gefällt. In Schwefelsäure löst es sich auf, beim Erhitzen aber tritt Zersetzung ein. Salpetersäure wirkt in gewöhnlicher Temp. nicht darauf; beim Erhitzen aber wird es dadurch in eine gelbe, schmelzbare, harzartige Substanz verwandelt, ohne dass sich Oxalsäure bildet. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. XI.* 452.)

Haiowa.

Neue Arzneipflanze Guianas.

Die *Haiowa* ist nach Dr. Hancock einer der schönsten Bäume in den gebirgigen Gegenden Guianas, und wahrscheinlich die *Icica heptaphylla Aublet* und *Decand.* Frucht, Blätter und Rinde enthalten ein angenehm riechendes Gummi-

*) S. d. Beschreibungen von v. Humboldt (*Annal. de Chim. et de Phys. VII.* 182., und Boussignault und Rivero (*a. a. O. XXIII.* 219.) Analyse von Thomson (*Edinb. philos. Magaz. VII.* 501.)

harz oder Balsam, welcher von selbst oder durch künstliche Einschnitte ausfliesst, und mit den Eigenschaften des sonst unter dem Namen *Carpobalsamum* berühmten Balsams übereinstimmt. (*v. Froriep's N. Notizen IV.* 32.)

Musa rosacea.

Untersuchung des Saftes.

Der Saft des Stammes dieser Pflanze ist von Marquart untersucht worden. In 14½ Unze desselban fand er:

Harz- und Pflanzenwachs . . .	1	Gran
Eiweissstoff, Gerbsäure und phosphors. Talkerde	4,3	—
Leimfällende und nicht (?) fällende Gerbesäure mit Chlorkalium . . .	4,0	—
gerbabsatzs. Talkerde mit phosphors. Talkerde	10,0	—
Bassorin	2,0	—
Zucker mit Chlorkalium, Chlormagnium, schwefels. Kali, phosphors. Magnesia, apfels. und essigs. Ammoniak und Extractivstoff . . .	18,0	—
Wasser	6858,0	—
	6960	Gran.

Der Saft wurde nach dem Verblühen untersucht, der nicht unbeträchtliche Zuckergehalt desselben wurde ohne Zweifel auf Kosten des früher vorhandenen Schleims oder Stärkmehls gebildet. Auffallend ist, dass nur Talkerden - aber keine Kalksalze sich fanden. Aber in vielen Pflanzen des botanischen Gartens in Bonn fand Marquart ein Doppelsalz von phosphors. Kalk und phosphors. Bittererde in Gestalt von Raphiden im Innern der Zellen abgelagert, denn der Musastamm enthielt eine bedeutende Menge derselben. Beim Pressen setzten sich diese zarten Krystalle wahrscheinlich in der derben Zellensubstanz fest, und zu ihrer Bildung war vielleicht aller Kalk aufgewendet, welchen die Pflanze aus dem Boden aufgenommen hatte. (*Buchn. Repert. LIX.* 289.)

Aethalium septicum.

Der unter dem Namen Lohblume, Kienrusspilz, Schleimstäubling bekannte Pilz (*Mucor septicus L., Fuligo butyracea crocea Haller, Aethalium septicum Fries*) verbreitet beim Zerbrechen eine grosse Menge eines dunkelbraunen Staubes in der Luft, welcher schädliche Erfolge hervorbringen kann. Die Keimkörner dieses zu den Schleimbauchpilzen

gehörenden Schwamms hat Wittstein untersucht. Er fand darin ein wallrathähnliches Fett, wie Braconnot und Vauquelin in der Gattung *Agaricus* fanden, eine eigenthümliche, in kleinen gelblichen Warzen erscheinende, geruch- und geschmacklose, in Aether und Wasser unlösliche Substanz, auf die Mineralsäuren nicht merklich wirkten, Kalilauge aber in geringer Menge auflöste. Ferner fand sich darin Osmazom mit salzs. und pilzs. Kali und Kalk, etwas Eiweiss, sehr viel kohlens. und phosphors. Kalk und Fungin. Obwohl dieser Schwamm auf feuchter Lohe sich entwickelt hatte, so fand sich doch kein Gerbestoff darin. (*Buchner's Repert. LXI.* 40.)

Sechster Abschnitt.

Wasser.

Meteorwasser.

Schnee.

Lampadius hat seine Versuche über die Meteorwasser fortgesetzt. Es ergab sich daraus, in Bezug auf Schnee, dass der aus langsam über trocknes Land ziehenden Wolken gefallene *Ostschnee* keine Spur von Chlor- oder schwefels. Verbindungen, wohl aber sogenanntes Pyrrhin enthalte. In dem Wasser von *Westschnee* war aber dieses nicht wahrzunehmen, wohl aber Spuren der salzigen Bestandtheile, wahrscheinlich der Nordsee. Dass sich von diesen Salzen immer mehr Chlorcalcium und Chlormagnium als Kochsalz in dem Wasser der West- und Nordweststürme einfinden, kann vielleicht durch die stärkere Adhäsion der erstgenannten Salze an das Wasser erklärt werden.

1000 Volumen des Ostschnees gaben wegen seiner ungemeinen Lockerheit nur 43 Vol. Wasser, dagegen 1000 Vol. eines dichten Westschnees 221 Vol. Wasser gaben.

1000 Vol. Ostschnee gaben an Gasen:

Sauerstoffgas	10,23
Kohlensäure	0,37
Stickgas	22,81
	33,31 Vol.

1000 Vol. Westschnee gaben an Gasen:

Sauerstoffgas	10,27
Kohlensäure	0,35
Stickgas	23,47
	34,09 Vol.

Beide Gase verhalten sich sonach fast gleich. (*Erdmann's Journ.* X. 78.)

Meerwasser.

Bildung von Versteinerungen in Schwefelkies.

In dem bituminösen Mergelschiefer, welcher unfern Helgoland am Meeresboden oder an Klippen, die zur Zeit der Ebbe zugänglich sind, vorkommen, findet man häufig Versteinerungen von Holzstücken und verschiedenen Thierkörpern, die aus Schwefelkies bestehen. Da man aus den versteinerten Holzstücken, die oft mehr oder weniger in Kohle oder Braunkohle verwandelt sind, ersehen kann, dass der Prozess der Versteinerung noch heut zu Tage fortschreitet, so bemühete sich v. Bonsdorff, dieses näher zu untersuchen. Er hält dafür, dass der Schwefelkies durch Zersetzung von Gyps im Meerwasser auf die Weise entstehe, dass der Kohlenstoff aus den vegetabilischen Körpern mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure zu Kohlensäure sich verbinde, die sich mit dem Kalk vereinige, während der freigewordene Schwefel mit dem im Mergel vorhandenen und durch Bitumen reducirten Eisen den Schwefelkies bilde, welcher dann an die Stelle des organischen Körpers trete und dessen Form behalte. Vergl. auch Meinecke's frühere Versuche und die von G. Bischof. (*Poggend. Annal.* XXXVIII. 407.)

Es war nun in dieser Beziehung wichtig zu untersuchen, ob Gyps oder sonst ein schwefels. Salz im Meerwasser vorhanden sey. Der Gypsgehalt, den Vogel und Bouillon-Lagrange angeben, bei ihrer Analyse des Wassers aus dem Mittelländischen Meere, schien zu unbedeutend, um die Quelle der in Rede stehenden Schwefelkiesformation seyn zu können. Zwar könnte man den Schwefelkies aus einer Zersetzung von schwefels. Bittererde herleiten, oder von schwefels. Natron (falls dieses Salz, wie Marcet angiebt, im Meerwasser enthalten ist); es schien indess jedenfalls der Mühe werth, zu erforschen, ob nicht der Gehalt an Gyps zu gering angegeben sey. Um nun jede mögliche Zersetzung durch Wärme zu vermeiden, liess v. Bonsdorff eine Quantität Meerwasser von Helgoland (5 Pfund 8,5 Unzen

Med. Gew.) durch trockne Luft in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdampfen, was 8 — 9 Monate dauerte. Die trockne Salzmasse löste sich in dest. Wasser nun zwar grösstentheils auf, allein eine grosse Menge kleiner Krystalle blieb zurück, die 3 — 3½ Millimeter lang und 1 — 2 Millimeter breit waren, und die Form von Hauy's *Chaux sulfatée trapezienne* besassen, ihr Gewicht betrug 2,140 Gram., ausserdem hatte sich 0,045 Gram. Gyps in pulvrigem Zustande abgeschieden. Es enthielten nach dem Resultat dieses Versuchs 100 Meerwasser 3,896 salzige Bestandtheile und 0,107 Gyps mit Krystallwasser.

Angenommen, dass die allmälige Abdampfung bei gewöhnlicher Temp. die Bestandtheile des Meerwassers in ihren natürlichen Verbindungen wiedergebe, oder wenigstens mehr als beim Abdampfen in erhöheter Temp., so findet man im Meerwasser eine bedeutende Quantität Gyps, (etwa ⅜ von dem, was das Wasser in Maximo zu lösen vermag), und folglich auch die übrigen Bestandtheile zu andern Verbindungen vereint, als man bisher angenommen hat. Die Bildung des krystallisirten Gypses durch allmäliges Abdampfen des Meerwassers scheint in geologischer Hinsicht merkwürdig, indem man daraus das Vorkommen loser Gypskrystalle in den neptunischen oder wenigstens den Alluvialformationen herleiten kann. Dass isolirte Gypskrystalle häufig auch auf die Art entstehen, dass das aus der Verwitterung von Schwefelkies entstandene schwefelsaure Eisenoxydul durch kohlens. Kalk zersetzt wird, widerlegt nicht die oben dargestellte Ansicht. Die erste Bildungsweise gehört ohne Zweifel in die Zeit der neptunischen Umwälzungen unserer Erde; diese fällt in die neuste Zeit, und ist heut zu Tage sehr allgemein. In der Gegend von Oxford kommen häufig in den Thonlagern lose Gypskrystalle vor von der oben beschriebenen Form, die wohl auf ähnliche Weise entstanden sind *). (*Poggend. Annal. XL.* 133.)

*) In Hall in Tyrol habe ich in den grossen Bassins, worin die durch Auslagen der Berge erhaltene Salzsoole aufbewahrt wird, und die man oft sehr lange ruhig in diesen Bassins stehen lässt, sehr schöne Gypskrystalle gesehen, die mehre Zoll lang waren und an 3 — 4 Linien breit. Diese ausgezeichneten Krystallisationen entstehen auch nur in Folge sehr langsamer Verdunstung, man findet sie, wenn ein solches Bassin, vielleicht nach mehren Jahren, ganz abgelassen wird.

Br.

Quell- und Brunnenwasser.

Alkalische Reaction mancher Mineralwässer, nicht von kohlens. Alkali herrührend.

Die Brunnenwasser in Prag reagiren nach Pleischl sämmtlich alkalisch; diese Reaction rührt nicht von kohlens. Natron allein her, sie enthalten davon nur sehr wenig, und der Rückstand, den sie durch Abdampfen geben, reagirt fortwährend alkalisch, nachdem ihm schon alles kohlens. Natron entzogen ist. Diese Reaction wird bewirkt durch kohlens. Kalk, welcher, wie auch die reinste Kreide und Marmor, in Wasser etwas auflöslich ist, und diese Auflösung, völlig klar, reagirt auf rothes Lackmuspapier alkalisch, eben so gegen Veilchensaft. So wie Kreide und Marmor verhalten sich auch Arragonit, Kalkspath, Kalkstein, Strontianit, Witherit. In den meisten Lehrbüchern der Chemie wird angeführt, dass der saure kohlens. Kalk Lackmus röthe, dass kohlens. Kalk in Quellwasser mittelst Kohlensäure aufgelöst erhalten werde und sich nach deren Entfernung ausscheide.

Pleischl liess nun durch Kalkwasser Kohlensäure strömen, bis sich die anfangs getrübte Flüssigkeit ziemlich wieder geklärt hatte, filtriren und noch längere Zeit Kohlensäure durchströmen. Sie liess jetzt blaues Lackmuspapier unverändert, und färbte rothes Lackmuspapier *blau*, so wie den Veilchensaft *grün*, reagirte also alkalisch. Nach Aufkochen schied sich aus der Auflösung kohlens. Kalk ab, sie enthielt also mittelst Kohlensäure aufgelösten kohlens. Kalk, und reagirte jetzt auch noch alkalisch. Kohlensaure Magnesia verhielt sich ähnlich, und die Bicarbonatauflösung derselben reagirte noch schneller, und noch ausgezeichneter alkalisch, als die einfachkohlens. Magnesia, was von der leichtern Löslichkeit des Bicarbonats herrührt. Magnesit, Doppelspath, Strontianit und Witherit verhielten sich ähnlich; bei allen ergaben die Versuche, dass kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, kohlens. Strontian, und kohlens. Baryt durch Einwirkung der Kohlensäure viel leichtlöslicher werden, und dann viel ausgezeichneter alkalisch reagiren, als im einfach kohlens. Zustande.

Nach diesen Versuchen rührt die alkalische Reaction vieler Brunnenwässer von ihren Gehalt an kohlens. Kalk oder kohlens. Magnesia her. (*Zeitschrift für Physik von Baumgärtner und von Holger*. 1837. 60.)

Mineralwasser, Soolen und Bäder.

Nauheim. Unter den bromhaltigen Kochsalzquellen hat die Nauheimer in neuerer Zeit einen bedeutenden Ruf erlangt; dabei zeichnet sie sich durch eine hohe Temp. und einen reichen Gehalt von Kohlensäure aus. Herr Bunsen hat dieselbe untersucht. (*Erdmann's Journ. XII.* 157.)

In 1 Preuss. Civilpfunde des Wassers aus dem Bohrloch:

	Nr. 1.	Nr. 2.
doppelt kohlens. Kalk . .	17,210	16,63
— — Eisenoxdul	0,755	0,84
— — Manganoxydul	0,084	0,09
schwefels. Kalk . .	0,584	0,48
Chlornatrium	195,410	191,54
Chlorkalium	2,227	2,99
Chlormagnium	2,313	4,60
Chlorcalcium	14,899	15,85
Bromnatrium	0,307	0,31
Kieselerde	0,146	0,17
organische Stoffe . .	Spur	Spur
	233,935.	233,50.

Der Gehalt an Kohlensäure in 1 Pfunde beläuft sich auf 10,6 Kubikzoll bei 0° und 0,76 m. b.

Die Erfahrungen der neueren Zeit zeigen hinlänglich, dass die Salze, die man aus dem durch Abdampfen gewonnenen Rückstande durch Auflösungsmittel auszieht, nicht als solche in dem Mineralwasser angenommen werden können. Eine richtige Aufstellung der Salze als Bestandtheile eines Mineralwassers hat immer seine vielfachen Schwierigkeiten. Bunsen ist der Ansicht, dass man ein genügendes Resultat erhalten würde, wenn man diejenigen Verbindungen als in Wasser existirend annimmmt, wie sie bei der freiwilligen Verdunstung des Mineralwassers sich ausscheiden, was auch bei Benutzung der Mineralwässer zu technischen und medicinischen Zwecken die vortheilhafteste Anwendung gestattet.

Was die Bestimmung des Broms betrifft, dessen scharfe Trennung von Chlor bekanntlich immer seine sehr grossen Schwierigkeiten hat, so folgte Bunsen dabei der bis jetzt sichersten Methode, indem er die von den auskrystallisirenden Salzen getrennte Mutterlauge durch Chlorgas zersetzte, das Brom mit Aether auszog, die Auflösung mit Kali versetzte, eintrocknete, den Rückstand glühete, auflöste, mit salpeters. Silber zersetzte, und so einen Niederschlag erhielt, der aus Bromsilber besteht, dem aber immer mehr oder we-

niger Chlorsilber beigemischt ist. Diesen Niederschlag wiegt man, erhitzt ihn in einer Glaskugel in einem Strom trocknen Chlorgas, um alles in Chlorsilber zu verwandeln, und wiegt dann wieder. Nennt man nun das Gewicht der Fällung vor dem Glühen in Chlorgas a, und nach demselben b, die unbekannte Menge des Bromsilbers x, die des Chlorsilbers y, das Atomgewicht des ersten c, des letztern d, so findet man das Gewicht des Bromsilbers aus der leicht zu entwikkelnden Gleichung:

$$\frac{c\ (a - b)}{c - d.} = x$$

Eine frühere Untersuchung der Soole zu Nauheim von Zwenger S. Bd. LX. dieser Zeitschrift.

Dürrenberger Soole.

Die Dürrenberger Soole ist von H. Scharf untersucht worden. Sie hat ein spec. Gew. von 1,063, und enthält in 1000 Theilen:

Kalk	2,499
Magnesia . . .	4,050
Natrium . . .	31,067
Schwefelsäure . .	4,050
Chlor	39,848
Brom	9,665
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren
	91,249.

Die Brombestimmung ist ohne Zweifel zu gross. Sie wurde gemacht, indem das durch Chlorgas und Aether aus der Soole abgeschiedene Brom mit Aetzkali behandelt und die Auflösung abgedampft, der Rückstand geglühet und dann aufgelöst, neutralisirt und die Auflösung mit salpeters. Silberoxyd gefällt wurde. Den so erhaltenen Niederschlag bestimmte S. als Bromsilber, er hält aber auch Chlorsilber in grösser oder geringer Menge. (*Erdmann's Journ. X.* 1.)

Püllnaer Bitterwasser.

Das Bitterwasser von Püllna in Böhmen hat Ficinus einer Analyse unterworfen. (S. *Erdmann's Journal X.* 193.) Wir bedauren, dass die Details dieser Analyse nur aphoristisch mitgetheilt sind. Es enthält nach dieser Untersuchung 1 Pfund (à 16 Unzen) des Wassers:

	Gran
schwefels. Kali *) . .	82,720
schwefels. Natron . .	10,125
schwefels. Bittererde . .	96,975
salzs. Bittererde . . .	19,120
kohlens. Bittererde . .	2,280
Brommagnium . . .	0,583
salpeters. Bittererde . .	4,602
quells. Bittererde . .	4,640
phosphors. Bittererde . .	0,290
kohlens. Kalk . . .	0,760
schwefels. Kalk . . .	0,800
Lithion und Eisenoxydul .	Spuren
	222,900.

Kohlensäure	0,49	K. Zoll.
Sauerstoffgas	0,21	—
Stickstoff	0,18	—

Das Püllnaer Bitterwasser reagirt auf rothes Lackmus alkalisch, Wetzlar glaubte desshalb, dass es kohlens. Natron enthielte. Pleischl hat darüber Versuche angestellt, aber kein kohlens. Natron darin gefunden, eben so wenig Struve und Barruel. Pleischl versuchte weiter, um die Ursache dieser alkalischen Reaction aufzufinden, und es ergab sich, dass die *schwefels. Bittererde* eine solche Reaction zeigte, schwefels. Kali lässt das Reagenzpapier unverändert, und schwefels. Natron bewirkt erst nach längerer Zeit einen Stich ins Bläuliche, während eine absichtlich aus den gereinigten Körpern dargestellte schwefels. Magnesia *schnell* und *stark* alkalisch reagirt.

Die alkalische Reaction des Püllnaer Wassers rührt also nicht von kohlens. Natron her, sondern ist der darin enthaltenen schwefels. Magnesia zuzuschreiben, die darin enthaltenen kohlens. Erden betragen zu wenig, als dass sie für sich allein diese Reaction bewirken könnten. Struve führt auch schwefels. Kali unter den Bestandtheilen des Püllnaer Wassers an, Barruel und Steinman fand dieses früher bereits nicht, und auch Pleischl konnte es neuerdings nicht darin finden. Uebrigens enthält nach Pleischl 1 Pfund Püllnaer Wasser unter andern 243,65

*) Die Menge von schwefels. Kali, und das überwiegende Verhältniss dieses Salzes gegen das schwefels. Natron, und selbst die grosse Menge gegen das Bittersalz, sind sehr bemerkenswerth und auffallend, und wir müssen gestehen, dass wir hier einen Irrthum vermuthen, da andere Chemiker kein oder nur sehr wenig schwefels. Kali in diesem Wasser fanden, obwohl Ficinus den Kaligehalt aus dem Platindoppelsalze berechnete.

Br.

Gran schwefels. Natron und 163,24 schwefels. Bittererde, beide Salze mit Krystallwasser berechnet (*Zeitschr. f. Physik., von Baumgärtner u. v. Holger. Jahrg.* 1837. 49.).

Greifenberg in Baiern.

Die Herren **Buchner** haben die Mineralquelle zu Greifenberg am Ammersee in Baiern analysirt (*Repert. LXI.* 195.). Südwestlich hinter dem Schlossgrunde Greifenberg erhebt sich ein Hügel, der sehr moorig ist. Herr *Dr.* **Hasinger**, der diesen an sein Wohnhaus gränzenden Moorgrund verbessern wollte, liess 1833 einen Abzugsgraben ziehen, wobei er zwei Quellen entdeckte, in welchen er Eisen, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff fand. Er liess die Quellen fassen und reinigen und wandte dieselben mit Erfolge bei dafür passenden Krankheiten an. In den Jahren 1836-37 haben die Herren **Buchner** das Wasser der obern Quelle, die reichhaltigste, untersucht. Sie fanden in 1 Pfund (à 16 Unzen) des Wassers:

	Gran
Natronsalz mit einer organischen Säure verbunden, die mit der Kanizsäure identisch, der Quellsäure sehr analog	0,183
Chlornatrium	0,026
anderthalb kohlens. Natron . .	0,026
— — Kalk . . .	2,254
— — Magnesia . .	1,135
doppeltkohlens. Eisenoxydul . .	0,024
phosphors. Kalk } — Magnesia }	0,049
Kieselerde	0,138
Chlorcalcium } schwefels. Kalk }	Spuren
Quellsäure	0,078
Schwefelwasserstoff	Spuren
	3,903.

In der untern Quelle von Greifenberg bildet sich bei Zutritt der Luft ein Absatz, der folgende Zusammensetzung in 100 hat:

basisch quellsatzs.- und quells. Eisenoxydhydrat	82,06
phosphors. Magnesia	1,08
kohlens. Kalk	7,06
Kieselerde, mit Spuren Gyps . .	9,24
	99,14.

Die Entstehung dieses Schlamms kann dadurch erklärt werden, dass das von seiner Kohlensäure verlassene Eisenoxydul an der Luft zu Eisenoxydhydrat wird, welches sich der im Wasser aufgelösten Quellsäure bemächtigt, die

damit theils zu Quellsatzsäure oxydirt, theils unverändert niederfällt.

In medicinischer Rücksicht dürfte der Gehalt an kohlens. Alkali und besonders an kanizsaurem Natron in Betracht kommen, wodurch das Wasser den Laugen- oder Seifenbädern sich anschliesst. Eine Auflösung von kanizsaurem Natron ist gleichsam als eine natürliche Seifenauflösung anzusehen. Dieses Salz ist in der That wie das ölsaure Natron in Wasser und Alkohol löslich und durch Säuren leicht zersetzbar. Auch wird der Haut dadurch eine gewisse Weichheit und Schlüpfrigkeit ertheilt, wie dieses auch im Kanizbade zu Partenkirchen der Fall ist. Die neue Badeanstalt zu Greifenberg hat den Namen *Theresienbad* erhalten, zu Ehren der Königin Therese von Baiern, und hat eines zahlreichen Besuchs sich zu erfreuen.

Enghien.

Die Mineralquellen von Enghien wurden bereits früher von Fourcroy und Vauquelin untersucht und der Schwefelgehalt derselben erkannt, besonders aber zeigte Deyeux, dass ein erdiges Sulfür darin enthalten sey. Die Ansicht der beiden ersten ging dahin, den Schwefel als im freien Zustande als Schwefelwasserstoff anzunehmen, aus irgend einer Verbindung entwickelt. Dieses war die allgemeine Ansicht über die Schwefelwässer. Nach ohngefähr 40 Jahre nach der ersten Analyse wurden mehre neue Untersuchungen angestellt, besonders da man noch 1822 bedeutende Einrichtungen zu Enghien getroffen hatte. O. Henry machte damals eine Analyse bekannt, und zeigte, dass der Schwefel hauptsächlich als Kalk- und Magnesiahydrosulfat in diesem Wasser vorkomme, als freies Schwefelwasserstoffgas aber nur in Spuren. Dieses gegen die Versuche von Vauquelin und Fourcroy sprechende Resultat wurde nach der Zeit von Longchamp, Fremy und Rivet bestätigt.

Die verschiedenen Quellen zu Enghien sind so ähnlich, dass man sie einem und demselben Ursprunge zuschreiben muss.

O. Henry hat nun kürzlich neue Versuche über dieses Wasser angestellt (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 424), wovon wir Einiges ausheben.

Das Mineralwasser von Enghien ist bei seinem Ursprunge völlig klar, steht es an der Luft, so wird es trübe, es setzen sich erdige Carbonate und etwas Schwefel ab, das Wasser verliert seinen Schwefelgeruch, und es zeigt sich der eines Hyposulfites. In der Leere der Luftpumpe trübt das Wasser sich ebenfalls,

Bestimmung von Schwe-

felwasserstoff und gleichzeitig vorhandene Sulfüre.

und es entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, aber der Rückstand enthält jetzt kein Hyposulfit, sondern ein Sulfür oder Hydrosulfat. Wird das Wasser erhitzt, so nimmt es schnell eine smaragdgrüne Farbe an, die nach und nach verschwindet, unter Niederfallen der kohlens. Erden und Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Wenn bei diesem Versuch die Luft Zutritt hat, so erhält man einen weissen Niederschlag aus kohlens., schwefels. und unterschweflichts. Erden bestehend, während beim Ueberschuss der Luft nur Spuren von unterschweflichts. Salz entstehen.

Wird das Wasser mit Silberpulver in Berührung gebracht, und bleibt damit unter tüchtigem Umschütteln acht Tage lang stehen, so enthält das Wasser noch fast die ganze Menge seines Schwefelgehaltes, nur den freien Schwefelwasserstoff kann das Silberpulver aufnehmen, aber nicht die Hydrosulfate zersetzen; Schwefels., Salzs., selbst Kohlens. entwickeln daraus viel Schwefelwasserstoff.

Wird das Wasser mit $\frac{1}{6}$ seines Volums Alkohol unter möglichster Abhaltung der Luft geschüttelt, so wird die Flüssigkeit gelblich, verbreitet einen stinkenden Geruch und es bildet sich ein Niederschlag von kohlens. Erden, Kieselerde, schwefels. Kalk und schwefels. Bittererde. Der Alkohol hält Spuren von Chlorüren zurück, einen Theil der *organischen Materie* und *Calciumsulfür*. Giesst man den Alkohol ab, und lässt Kohlensäure durchströmen, so bildet sich ein Niederschlag von kohlens. Kalk, verdampft man dagegen die alkoholische Flüssigkeit, und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure, so erhält man schwefels. Kalk. Der kohlens. wie der schwefels. Kalk rühren in beiden hier angeführten Versuchen von dem ursprünglich im Wasser enthaltenen Schwefelcalcium her.

Nach allen diesen ist es wahrscheinlich, dass das Wasser von Enghien ursprünglich seinen Schwefelwasserstoff gänzlich gebunden enthält, und dass erst durch die Einwirkung der Kohlensäure auf die Schwefelleber die kleine Menge Schwefelwasserstoff frei wird, welches sich ununterbrochen aus der Quelle entwickelt, und wovon ein Theil dem Wasser verbleibt *). Eben so ist der durch das Sulfür zer-

*) S. S. 28 dieses Bandes die Versuche von **Buchner**.
d. Red.

setzt werdenden atmosphärischen Luft das Stickstoffgas zuzuschreiben, welches diese Art Quellen entwickeln.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases wurden in eine bestimmte Menge des Wassers einige Krystalle von salpeters. Silber gebracht. Der Niederschlag wurde, nach gehörigem Absetzen, Abgiessen der klaren Flüssigkeit und Auswaschen, mit Ammoniak behandelt, endlich getrocknet, und aus dem so erhaltenen Schwefelsilber die ganze Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet, die in dem Wasser enthalten ist, sowohl frei als gebunden.

Ein bestimmtes Gewicht des Wassers wurde ferner mit Silberpulver 5—6 Tage in Berührung gelassen, und darauf, als das Wasser keinen Schwefelgeruch mehr zeigte, also alles freie Schwefelwasserstoff von dem Silber absorbirt war, das Wasser schnell abgegossen und mit salpeters. Silber, Ammoniak u. s. w. behandelt. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Schwefelsilbers ergab die Menge des gebundenen Schwefelwasserstoffs, und diese abgezogen von der in dem vorherigen Versuche erhaltenen Gesammtmenge dieses Körpers, führte zur Auffindung des in dem Wasser im freien Zustande enthaltenen Schwefelwasserstoffs. Es ergaben sich auf diese Weise in 1000 Gram. des Wassers 0,013 Schwefelwasserstoff und 0,0956 Schwefelcalcium.

Bildung der Schwefelwässer.

Die Bildung der Schwefelwässer zu erklären, hat immer ihre grossen Schwierigkeiten gehabt. Diese Wasser enthalten meist, wenigstens wohl ursprünglich, Hydrosulfate, bald von Kalk, bald von Magnesia oder Natron. Bei allen findet man neben der Schwefelverbindung ein Carbonat derselben Base, oft freie Kohlensäure und freien Schwefelwasserstoff, mitunter ist keine dieser beiden Säuren im freien Zustande vorhanden.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Schwefelwässer durch Zersetzung gewisser Sulfate gebildet werden *), wenigstens lässt sich diese Erklärung besonders anwenden auf das Wasser von Enghien und die ihm ähnlichen. Obwohl nun die Sulfate im Ganzen einen sehr stabilen Charakter haben, so werden sie doch unter Einfluss der Wärme durch organische Substanzen zersetzt und so entstehen Sulfüre, Carbonat, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure u. s. w. Aber auch bei gewöhnlicher Temp. findet diese

*) S. mein Buch über Meinberg.

Br.

Zersetzung unter Einfluss des Wassers mittelst der organischen Materien statt, obwohl langsamer. Von allen Sulfaten ist der schwefels. Kalk unter diesen Umständen am leichtesten zersetzbar. Uebergiesst man in der That ein Gemenge von schwefels. Kalk, Stärkmehl, Gummi oder Eiweiss mit Wasser, und bedeckt das Ganze so, dass die Luft keinen Zutritt hat, so findet man darin nach einigen Wochen schwefelwasserstoffs., schwefels. und kohlens. Kalk, begleitet von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Auch schon blosser Gyps, wie der von Montmartre, Saint Chaumont u. a. O., giebt dasselbe Resultate nach einigen Monaten, ohne dass man eine organische Materie zuzusetzen braucht; der meiste Gyps enthält organische Materie eingemengt. Wenden wir dieses auf die Bildung der Schwefelwässer an, wenigstens der zu Enghien, und es wird sich bei den meisten ohne Zweifel ähnlich verhalten, so dringt das Wasser auf eben dieses Gypslager, und verwandelt den schwefels. Kalk unter den eben bemerkten Einflüssen in Hydrosulfat, zugleich von Bildung von kohlens. Kalk, freier Kohlensäure und freiem Schwefelwasserstoff begleitet. Das Wasser fliesst an verschiedenen Punkten des Thales aus und bildet so die Schwefelquellen. Das Vorhandenseyn des kohlens. Kalks neben dem Kalkhydrosulfat ist keine zufällige Sache, es ist gänzlich abhängig von der Ursache, welche die Bildung des Hydrosulfats veranlasst. So hat auch Dr. Fontan, der sich mit einer Arbeit über die Schwefelwässer der Pyrenäen beschäftigt, die Bildung von einem natronhydrosulfaltigen Wasser zu Bagnere de Bigorre beobachtet, indem ein Wasser mit schwefels. Natron beladen durch eine Torfbank von mehren Meter Dicke hindurchdringt. Das Wasser zeigt einen deutlichen Schwefelcharakter bei seinem Austritt aus diesem Lager, während es bei seinem Eindringen in jenes Lager keine Spur von Schwefelwasserstoff verrieth *).

Forges les Eaux.

Zu Forges les Eaux, wo sich sehr im Ruf stehende eisenhaltige Mineralquellen finden, hat man in deren Nähe eine neue eisenhaltige Schwefelquelle entdeckt, welche von Morin und Girardin untersucht worden ist. Die ältern Quellen, Reinette, Royale und Cardinale sind früher von Robert untersucht. Wir lassen in einer Tafel die Zusammensetzung dieser Quellen folgen. Es halten in 1 Liter:

*) S. in meinem Buche über Meinberg die Verhältnisse des dortigen Schwefelschlamms.

Br.

	Reinette Gram.	Royale	Cardinale	Neue Quelle
kohlens. Eisen . .	0,0066	0,0266	0,0443	0,0580
— Kalk . .	0,0133	0,0398	0,0398	0,0189
Chlorcalcium . .	—	—	—	0,0250
Chlornatrium . .	0,0398	0,0465	0,0478	0,0158
Chlormagnium . .	0,0106	0,0066	0,0106	0,0043
schwefels. Kalk . .	0,0177	0,0266	0,0266	0,0140
schwefels. Bittererde .	—	0,0465	0,0478	0,0043
Kieselerde . . .	0,0053	0,0044	0,0088	0,0130
organ. bitum. Materie .	—	—	—	0,0047
	0,0933	0,1970	0,2257	0,1580
freie Kohlensäure Liter	0,0250	1,250	2,000	0,0406

In der Landschaft Bray, wo mächtige Thonablagerungen vorhanden sind, bedeckt mit eisenschüssigem Sande, ist es nicht zu verwundern, dass eine Menge Quellen eisenhaltig sind, besonders um Forges, wo die einfiltrirten Regenwasser den schwefelkieshaltigen Torf und den eisenschüssigen Sand durchdringen. Wenn das in Rede stehende Mineralwasser sich selbst überlassen ist, so bildet sich darin Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung der organischen Materie auf den schwefels. Kalk. Dieser erzeugte Schwefelwasserstoff, wirkt auf das kohlens. Eisen des Wassers und veranlasst so die schwarze Farbe durch das entstehende Schwefeleisen. (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 209.)

Bagnol. Das Wasser von Bagnol (*Dept. Lozère*) ist von Ossian Henry untersucht worden. Das Wasser ist durchsichtig, von 28 — 32° R. Temp., es stösst einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff aus, der aber sehr vorübergehend ist. 1000 Grm. oder ein Liter dieses Wassers enthält:

	Grm.
Clornatrium	0,143
Chlorkalium	Spuren
schwefels. Natron . . .	0,089
schwefels. Kalk	0,015
doppeltkohlens. Kalk . . .	0,076
doppeltkohlens. Magnesia . .	0,009
doppeltkohlens. Natron . .	0,230
Schwefel- oder kohlens. Eisen	Spuren
Kieselerde oder Thonerde .	desgl.
Baregin	0,004
Kohlensäure	0,022
Stickstoff u. Schwefelwasserstoff	Spuren
	0,566.

Die Salze in wasserleerem Zustande. In der Leitungsröhre setzt dieses Wasser Schwefel ab. Auch bildet sich in dem Wasser ein häutiger Absatz organischer Materie,

Baregin oder Glärin, wahrscheinlich die Reste von Nostok, oder ähnlichen Arthrodieen, so wie ein schwärzlicher schleimiger stinkender Absatz von ähnlichem Ursprunge. (*Journ. de Pharmacie XXIII.* 110.)

Plan de Phazi. Die Thermen zwischen Plan de Phazi, bei Mont Dauphin, zwischen Briançon und Embrün (*Dept. Hauts Alpes*), hat Tripier, Militairapotheker zu Briançon, untersucht. Diese Quellen haben einen grossen Kalkabsatz gebildet, der dabei Eisen, Mangan und Bittererde enthält, und der sich täglich vermehrt, die älteren Lagen sind sehr hart und enthalten mehr Eisenoxyd als die jüngern. 1 Liter des Mineralwassers enthält:

	Grm.
Chlormagnium	0,454
Chlornatrium	4,603
schwefels. Kalk	1,834
schwefels. Natron . . .	1,018
schwefel. Bittererde . .	0,123
kohlens. Kalk	0,050
kohlens. Bittererde . . .	0,733
kohlens. Eisenoxydul . .	0,016
kohlens. Manganoxydul } kohlens. Ammoniak } .	Spuren
organ. Materien	0,050
	8,881.

Die Salze im wasserleeren Zustande. Ausserdem enthält 1 Liter des Wasser 76 Kub. Centim. Kohlensäure und 18 Kub. Centim. Stickgas. (*Journ. de Pharmac. XXIII.* 57.)

Bulgneville. Aus einem der artesischen Brunnen zu Bulgneville in den Vogesen, eine Meile von Contrexeville, kommt aus einer Tiefe von 110 Fuss ein Wasser, dem man medicinische Kräfte zuschreibt. Braconnot hat dasselbe untersucht (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 376), und in 1 Liter gefunden:

	Gran
Chlornatrium	0,0065
schwefels. Kalk	0,0127
schwefels. Magnesia . .	0,0112
schwefels. Natron . . .	0,0757
Kieselerde	0,0150
Thonerde	0,0117
kohlens. Strontian . . .	0,0075
kohlens. Kalk	0,1310
kohlens. Magnesia . . .	0,1550
schwefels. Kali	Spuren
	0,4253.

Saint Allyre zu Clermont Ferrand.

Die Mineralquelle von Saint Allyre zu Clermont Ferrand, Dept. Püy de Dome, wurde bereits 1799 von Vauquelin untersucht. 1834 hat Girardin auf einer Reise in der Auvergne eine neue Analyse vorgenommen. Das Wasser hat eine Dichtigkeit von 1,00425, ist durchsichtig, riecht schwach bituminös, schmeckt etwas säuerlich dintenartig, und es steigen Gasblasen daraus auf, welche enthalten:

Kohlensäure	68,83
Stickgas	25,59
Sauerstoff	5,58
	100.

1 Kilogram. des Wassers enthält:

	Grm.
freie Kohlensäure	1,4070
kohlens. Kalk	1,6342
— Bittererde	0,3856
— Natron	0,4886
— Eisenoxydul	0,1410
schwefels. Natron	0,2895
Chlornatrium	0,2510
Kieselerde	0,3900
organische, nicht azotisirte Materie	0,0130
phosphors. Manganoxydul } quell- und quellsatz s. Eisen }	0,0462
Wasser	993,9530.

In den Flaschen setzt dieses Wasser einen Bodensatz ab, der quells.- und quellsatzs. Eisen ist. In den Sintern, welche das Wasser bildet, finden sich ebenfalls diese Salze, so wie Spuren von kohlens. Strontian und bas. phosphors. Alaunerde. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Sèr. III.* 271.)

Barbaton.

Die Mineralwasser von Barbaton (*Dept. Gers*) enthalten nach einer Analyse von Marmet, in 40 Kilogram.

	Grm.
Kohlensäure	12,002
kohlens. Kalk	0,812
— Eisen	0,316
— Bittererde	0,042
schwefels. Natron	1,274
Chlornatrium	0,850
Kieselerde	0,060
Baregin	0,004.

Eine Wiederholung dieser Analyse im Auftrag der Akademie der Medicin in Paris gab wesentlich dasselbe Resultat. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. III.* 127.)

Vriage.

Die Quellen zu Vriage, im Dept. Isere, wurden, wie es scheint, schon von den Römern benutzt. Das Gebirge um Vriage besteht nach Lortet aus Talkschiefer, worin Eisensteinlager aufsetzen. Nach Breton, Berthier und Gueymard enthält das Wasser in 1000 Th.:

kohlens. Kalk	0,120
schwefels. Kalk	0,710
kohlens. Bittererde	0,012
schwefels. Bittererde	0,395
schwefels. Natron	0,840
salzs. Natron	3,560
Kalk- und Magnesiahydrosulfat .	0,110
	5,760.

An Gasen: Schwefelwasserstoff, Spuren von Kohlensäure und Stickstoff. (*Neues Jahrb. f. d. Mineralog.* 1837. 135.)

Thermen in Bona.

Etwa ½ Stunde über dem Lager Medjez el Ammar befindet sich am Seybouse eine kleine mit weissen Kegeln bedeckte Ebene. Aus mehren dieser Kegel steigt Dampf auf, von einem heissen schweflicht riechendem Wasser, dass um die Oeffnungen, aus welchen es kochend hervordringt, eine Masse salziger und erdiger Theile absetzt, bis endlich dadurch die Oeffnung sich verstopft, und das Wasser dann auf andern Stellen hervorbricht. Auf solche Weise sind nach und nach diese Kegel entstanden. Das Wasser der Hauptquelle kommt aus einem hohen Felsen, und sein Absatz hat eine blendende Weisse. Die Temp. dieses Wassers ist 36° R. und wegen seines Gehalts an Schwefel zeigt es sich in Haut- und rheumatischen Krankheiten sehr wirksam. Die Araber schreiben diesen Quellen übernatürliche Eigenschaften zu, und nennen sie *Hammam s'Rhoutin* (die verwünschten Bäder). Schon die Römer hatten daselbst einen prächtigen Bau aufgeführt, von welchem noch verfallene Säulen und Gewölbe zu sehen sind. (*v. Froriep's N. Notizen. III.* 327.)

Siebenter Abschnitt.

Mineralien.

Mikroskopi-

Ehrenberg's mikroskopische Untersuchungen sind für die anorganische Natur

sche Untersuchungen. bereits von ausserordentlicher Wichtigkeit geworden, und sie werden es immer mehr noch. Ein wichtiger Beitrag dazu ist folgender (*Poggend. Annal.* XXXX. 101.). Dieser ausgezeichnete Naturforscher fand, dass aller Quarz, auch der wahre Krystall, unter dem Mikroskop in seinen feinsten Fragmenten dicht aneinander gedrängte kleine Kügelchen zeigt, welche bis $\frac{1}{2000}$ Linie im Durchmesser haben und sehr gleichförmig sind. Alle andern kieselerdigen Substanzen zeigen auf den Bruchflächen oder in ihrer ganzen Substanz ähnliche kleine Körner. Sie fanden sich im Glimmer, in der aus Kieselfeuchtigkeit niedergeschlagenen Kieselerde, im Meerschaum, in manchem Steinmark und Bergseife, selbst im Porcellan bilden diese Kügelchen gegliederte Stäbchen, oder sind gleichsam reihenweise verbundene Elementartheile.

Es giebt, könnte man sagen, für die Mineralogie in einem gewissen Sinne charakteristische sichtbare Elementartheile, welche mit den Elementarfasern des Thierkörpers und den Elementarzellen des Pflanzenkörpers vergleichbar erscheinen. Diese Elementartheile sind keinesweges die vielfach besprochenen Atome und sind es so wenig, als Pflanzenzellen Atome der Pflanzen sind. Die unter bestimmten Gesetzen vereinigten, gleichsam polarisirten Elementartheile der Mineralien bilden regelmässige, feste, anorganische Formen, deren complicirteste vielleicht die facettirten Krystalle sind.

Der *Kaolin* von Aue besteht aus platten bis $\frac{1}{36}$ Linien grossen, oft kleineren scheibenförmigen Körpern, die in concentrische Ringe oder Schalen zerfallen, deren Ringe durch feine Querstreifen ebenfalls gesondert sind. Diese regelmässigen Körper, welche sich auch in den technisch gesuchten Thon- und Lehmarten einzeln vorfinden, in den gemeinen aber bisher nicht sichtbar waren, fehlen, wie es scheint, den Porcellanerden, welche sichtlich aus zerfallenen Feldspathkrystallen entstehen, indem sich bei diesen nur unregelmässig zerkleinerte Krystallsubstanz erkennen liess. Fritzsche fand diese regelmässigen Körper bereits in einem künstlich bereiteten Salze von kohlens. Magnesia.

Eine ähnliche Reihe von Erscheinungen bieten die kalkigen Fossilien dar. Der künstlich dargestellte kohlens. Kalk zeigt unter dem Mikroskop ovale Körner von $\frac{1}{480}$ bis $\frac{1}{800}$ Linie Grösse, und das sind ziemlich deutlich kleine, doppelt zugespitzte Krystalle, die dem Niederschlage von Kieselerde nicht gleich sind. Die Kreide zeigt dagegen kleine platte Körperchen, wie die Porcellanerde, wel-

che aus nur wenigen concentrischen Ringen bestehen. Der Ring ist deutlich gegliedert, ein krummer Gliederstab. Sehr auffallend, an das Organische erinnernd, ist die Bildung der Montmilch, der Bergmilch von Lischkau und der Kalkguhr von Wunsiedel; man sieht hier steife, einfache und gerade feine Gliederstäbchen, deren Glieder (Elementartheile) ziemlich gleichförmig sind. In der Kalkguhr der Baumannshöhle und der Montmilch von Nanterra lagern sich viele Gliederstäbchen bündelartig so aneinander, dass die Glieder Spiralen bilden. Gewiss öffnet sich hier ein reiches neues Feld für die mikroskopische Betrachtung.

Infusorien-reste.

Im Jahre 1832 wurde in dem Kirchspiel Degernä, an der Gränze Lapplands, in Folge unglücklichen Misswachs, zu Brot mit anderm Mehle und Baumrinde das dort vorkommende Bergmehl verbacken, welches nach Berzelius aus Kieselerde mit organischen Bestandtheilen besteht. Nach Untersuchungen von Retzius und Ehrenberg besteht auch dieses Bergmehl aus Infusorien; grösstentheils sind es Infusorienpanzer aus der Familie der Baccillarien, sparsam sind Schwammnadeln von Spongien oder Spongillen dabei, nicht selten finden sich dazwischen Pollenkörner einer Pinusart. (*Poggend. Annal.* XXXIX. 148.)

Tripel.

Hieran schliessen sich weiter die mikroskopischen Untersuchungen des Polirschiefers von Oran. Dieser besteht nach Agassiz aus scheibenförmigen, sehr regelmässigen zelligen Körpern. Der Polirschiefer oder Tripel von Oran scheint darüber zu entscheiden, worüber man neulich noch in Zweifel war, ob der Name *Terra tripolitana* des Tripels im Mittelalter auf das Tripolis der Berberei oder das in Syrien sich beziehe. Von Syrien kennt man noch keinen Polirschiefer in seinen geognostischen Verhältnissen; so ist es denn durch diesen bei Oran vorkommenden entschieden, dass es in der Berberei dergleichen giebt. Die Venetianer sollen ihn, nach Fougeroux, später aus Corfu bezogen haben, wodurch der tripolitanische ganz in Vergessenheit gerieth, und die levantische Schifffahrt andern herbeiführte. Ausser jenen scheibenförmigen Körpern, die Ehrenberg einer *Arcella* angehörend hält, erkannte derselbe darin noch 9 andere verschiedene organische Formen. (*Poggend. Annal.* XL. 636.)

Nachbildung krystallisirter Mineralien.

Die Nachbildung der krystallis. Mineralien hat durch Gaudin's Versuche über Bildung künstlicher Krystalle unauflöslicher Stoffe neue Erweiterungen erhalten. G. bewirkt

diese, indem er gewisse Auflösungen in künstliche Atmosphären bringt. Er stellt z. B. ein Schälchen mit feuchtem kohlens. Ammoniak und ein Glas mit einer schwachen Auflösung eines Kalk-, Baryt- oder Bleisalzes unter eine Glasglocke, worauf sich schon nach einigen Stunden kleine Krystalle von kohlens. Kalk,- Baryt oder kohlens. Blei absetzen. Sind die Elemente weniger leicht zu verflüchtigen, so bedarf es anderer Methoden; so erhält man Krystalle von schwefels. Baryt, wenn man ein Gläschen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure und ein Glas mit Wasser, Gyps und kohlens. Baryt zusammenstellt.

Symmetrische, an beiden Seiten ausgebildete Krystalle erhielt G. in Mitten tropfbarer oder gasartiger Flüssigkeiten, insbesondere schönes Schwefelzinn in Form von Schneekrystallen in einem Strom von Schwefeldampf.

Am einfachsten verfährt G. jetzt so, dass er die Salzlösung in eine Röhre giesst, in den obern Theil derselben etwas Baumwolle bringt, welche mit dem Körper getränkt ist, der die Atmosphäre bilden soll, und nun zustopft.

Kohle.

Chemische Untersuchung der Steinkohlen.

Eine lehrreiche Untersuchung der Steinkohlen hat Thomas Richardson unternommen, über deren Details wir auf *Annal. der Pharmac. XXIII.* 56. verweisen, um so mehr, da der Gang der Analyse bei ähnlichen Untersuchungen Beachtung verdient.

Die verschiedenen Steinkohlensorten Englands theilt *Dr.* Thomson in 4 Arten: *Splintkohle*, *Cannelkohle*, *Charrykohle*, *Cakingkohle*. Es enthalten:

1) *Splintkohle* von	Wylam.	Glasgow.
Kohlenstoff	74,823	82,924
Wasserstoff	6,180	6,491
Sauerstoff und Stickstoff	5,085	10,457
Asche	13,912	1,128
	100.	100.

2) *Cannelkohle* von	Lancashire.	Edinburgh.
Kohlenstoff	83,753	67,597
Wasserstoff	5,660	5,405
Sauerstoff und Stickstoff	8,039	12,432
Asche	2,548	14,566
	100.	100.

3) *Charrykohle* von

	Newkastle.	Glasgow.
Kohlenstoff	84,846	81,204
Wasserstoff	5,048	5,452
Sauerstoff und Stickstoff	8,430	11,923
Asche	1,676	1,421
	100.	100.

4) *Cakingkohle* von

	Newkastle.	Durham.
Kohlenstoff	87,952	83,274
Wasserstoff	5,239	5,171
Sauerstoff und Stickstoff	5,416	3,036
Asche	1,393	2,519
	100.	100.

Das Atomverhältniss von C:H ist in der Splintkohle von Wylam 1:1, in der von Glasgow 4:5, in der Cannelkohle von Lancashire 6:5, in der von Edinburgh 1:1, in der Cherrykohle von Newkastle 1,4:1, in der von Glasgow 6:5, in der Cakingkohle von Newkastle 4:3, in der von South Hetton bei Durham 4:3.

Die *Splintkohle* ist schwarz, glänzend, schwer zerbrechlich, auf dem Längenbruch unvollkommen muschlich, auf dem Querbruch uneben und splittrig.

Die *Cannelkohle* ist graulichschwarz, stark glänzend, mit grobmuschlichem Bruch, nicht so hart als die Splintkohle und zersägbar.

Die *Charrykohle* bildet Lager und Durchgänge in andern Kohlen, ist gesättigt dunkelschwarz, harzähnlich glänzend, der Längenbruch gerade und uneben, der Querbruch muschlich, nicht sehr hart und leicht zerbrechlich.

Die *Cakingkohle* ist sehr bituminöser Natur, kocht oder schmilzt, wenn sie erhitzt wird, daher ihr Name. Sie ist schwarz, metallglänzend, harzähnlich, auf dem Längenbruch eben, Querbruch uneben und feinkörnig.

Erdharze.

Ueber die Zusammensetzung mehrer Erdharze verdanken wir Boussignault interessante Aufklärungen. In der That ist die genaue Kenntniss dieser Körper, die in neuer Zeit immer wichtiger werden, noch weit zurück. Der Naphta, dem Idrialin und Honigstein lässt sich zwar eine bestimmte Stelle im System anweisen, aber bei den klebrigen Harzen fängt die Verwirrung an und man sieht, wie das Steinöl alle Grade der Consitzenz durchläuft, bis zum festen Asphalt.

Bei Bennelbroch, in dem Dept. des Niederrheins, beutet man die in dem dortigen Tertiärlande sich findenden Lager von bituminösem Sand aus. In der Mitte der Ablagerung einer neuen Epoche begegnet man bedeutenden Lagern von

Erdharz. Solche Lager von Erdharz beobachtet man noch in den basaltischen und trachytischen Tuffen von Ponit du Chateau in der Auvergne. Sie sind analog den ungeheuren Anhäufungen von Mineraltheer von Mendez an den Ufern des Rio grande de la Magdalene.

Findet sich das Bitumen im flüssigen Zustande, so genügt es, dasselbe von Steinen und Unreinigkeiten zu befreien; so wird auf die leichteste Weise der Mineraltheer zu Payta an der peruschen Küste gesammelt. Ist das Bitumen aber mit Sand gemengt, wie zu Bechelbronn und zu Seyssel, so wird es durch Auskochen des Sandes und Abschäumen gewonnen. Das Erdharz von Lobsan (am Niederrhein) und das von Seyssel (Aisne Dept.) ist bei gewöhnlicher Temp. zähe, in der Kälte fest und dient besonders zum Mineralkitt.

Asphalt findet sich in Europa wenig, auch sind seine Anwendungen beschränkt. In Coxitambo bei Cuenca in Peru findet sich eine bedeutende Asphaltmine.

Das Erdharz von Bechelbronn, Bergtheer, Steinöl, *Graisse de Strasbourg*, wird auch häufig statt Fett zum Einschmieren bei Maschinen und Wagenachsen gebraucht. In Aether ist es leichtlöslich, absolut. Alkohol nimmt in der Hitze einen Theil auf. Bei 100° C. destillirt nichts davon über, es enthält also keine Naphta. Bei 230° destillirt langsam eine ölige Materie über, welche das flüssige Princip der klebrigen Erdharze ausmacht und den wesentlichsten Theil das Petroleum. B. nennt diese Materie *Petrolen*. Durch Rectificiren über Chlorcalcium wird es rein erhalten.

Petrolen.

Das Petrolen ist blassgelb, von wenig bemerklichem Geschmack, riecht entfernt nach Bergtheer. Bei 21° C. ist sein spec. Gew. 0,891. Bei — 12° erstarrt es nicht, es macht auf Papier Fettflecken und brennt mit dichtem Rauch. Es siedet bei 280° C., ist in Alkohol wenig-, in Aether leichtlöslich. Es besteht aus:

Kohlenstoff . . .	88,5	40 At.	=	3060,8
Wasserstoff . .	11,5	64 —	=	400,0
	100.			3460,8.

Es ist ein Kohlenwasserstoff, der also mit dem Citronöl, Terpentinöl und Copaivbalsamöl isomer ist. Die Dichtigkeit des Dampfs ist 9,415; da die des Terpentinöldampfs nach Dumas 4,765, so ist die des Petrolendampfs noch einmal so gross als die des Terpentinöldampfs.

Die beste Methode, den festen Theil des Bergtheers von allem Petrolen zu sondern ist, dass man das Bergtheer in

einem Oelbade einer Temp. von ohngefähr 250° C. aussetzt, bis es nichts mehr abnimmt, was indess etwas langwierig ist. So stellt der feste Bestandtheil dann eine schwarze glänzende Masse dar, von muschligtem Bruch und schwerer als Wasser. Bei 300° wird er weich und elastisch; er besitzt alle Eigenschaften des Asphalts, dessen wesentlichsten Bestandtheil er ausmacht. B. nennt ihn *Asphalten*. Das Asphalten besteht aus:

Asphalten.

Kohlenstoff	. . . .	75,0
Wasserstoff	. . . .	9,9
Sauerstoff	. . . .	14,8
		100.

Es entspricht dieses der Formel $C_{20}\ H_{32}\ O_{3}$ oder $C_{40}\ H_{64}\ O_{6}$. Das Asphalten ist hiernach ein Produkt der Oxydation des Petrolens.

Der Bergtheer von Bechelbronn enthält:

Petrolen	. . . .	85,4
Asphalten	. . .	14,6
		100.

Je nach dem Gehalt dieser beiden Stoffe variiren die verschiedenen Bergtheere. Der Asphalt von Coxitambo enthält:

Kohlenstoff	. . . .	75,0
Wasserstoff	. . . .	9,5
Sauerstoff	. . . .	15,5
		100.

Diese Zusammensetzung ist, wie man sieht, ganz die des Asphaltens aus dem Bergtheer von Bechelbronn. (*Annal. de Chim. et de Phys. LXIV.* 141.)

Braunkohle bei Helmstädt.

Die Braunkohlenablagerung bei Helmstädt ist von C. Marx einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. (*Erdmann's Journal.* X. 47.) Zwischen dem Elmwald und den aus Lias bestehenden Höhenzügen, östlich von Helmstädt, findet sich eine breite mit neuen Bildungen ausgefüllte Mulde. In dem Sandstein der Liasformation finden sich Nester und Lagen von Schwarz- oder Steinkohle, ohne bedeutende Ergiebigkeit und ohne Zusammenhang mit der Braunkohle. Die Thalmulde ist mit Schichten von Mergel, Sand und Thon ausgefüllt, und dazwischen lagern gewaltige Massen von Braunkohle, deren Ausbeute aber erst seit ohngefähr 20 Jahren betrieben worden ist. In den oberen Teufen findet sich viel Schwefelkies, der zur Vitriolgewinnung für die Sodafabrik in Schöningen benutzt wird. Dieses Lager wird grösstentheils von Thon bedeckt, sein Liegendes ist Sand. Das untere Lager hat zum Liegenden eine Basis von Mergel.

Alle Verhältnisse der die Mulde erfüllenden Gebilde charakterisiren sie als eine dem Grobkalk entsprechende Bildung.

Die Grundlage dieser ganzen Familie bildet ein Mergel, dessen Ränder an den Ausgehenden der Mulde hier und da hervortreten. Hier finden sich oft kopfgrosse Ballen eines harten Mergels, der mit einer weissen, blumenartig gebildeten, leicht zerreiblichen Substanz durchzogen ist, die aus schwefels. Baryt und schwefels. Strontian besteht. Dieser Mergel bedeckt an vielen Stellen einen guten Töpferthon, welcher für die Töpfereien in Helmstädt ausgebeutet wird. Die Braunkohlenbetriebe sind sehr gut angelegt. In den Gruben erzeugt sich fortwährend eine irrespirable Luft, deren Hauptbestandtheil kohlens. Gas ist, und die durch einen Luftwechsel entfernt wird.

Die Braunkohlen bilden in der Grube eine zusammenhängende Masse, an der Luft zerfallen sie aber sehr leicht. In vielen Stücken zeigt sich die deutlichste Holztextur; Längsfasern, Saftröhren, Markstrahlen und Jahresringe lassen sich unterscheiden. Man findet *Retinit* oder *Retinasphalt* oft darin ausgeschieden. 100 Theile geben:

flüchtige Substanzen . .	52,15
Kohle	43,35
Asche	4,50
	100.

Nach der Methode von Berthier behandelt, mit Bleiglätte, berechnen sich 61,8 Kohlenstoff, da die Braunkohle nun 43,35 % Kohle giebt, so müssen 18,45 dem Kohlenstoff der flüchtigen Substanzen angehören. (*Erdmann's Journal.* X. 47.)

Asphaltgruben in Pyrimont.

In Pyrimont erhebt sich in einer Ausdehnung von 800 Meter in der Länge und 300 Meter in der Breite, mitten aus dem Sandstein, ein Kalkstein. Beide enthalten Asphalt, der Kalkstein im Mittel 9-10, der Sandstein im Mittel 15-18 %. Da sich das Erdharz sowohl in dem Sandsteine, als in dem Kalkstein, der auf erstern ruht, findet, so ist es wahrscheinlich, dass es erst später in beide eingedrungen ist. Aus beiden Gesteinen gewinnt man in Seyssel einen Kitt, indem man das Erdharz mit siedendem Wasser auszieht und 7 Theile des auf diese Weise gwonnenen Erdharzes mit 90 Theilen des asphalthaltigen Kalksteins vermengt, was mittelst zweier an einer senkrechten Welle angebrachten Schaufeln geschieht, die in einer Art Kessel umlaufen. Der auf diese Weise bereitete Kitt wird gemahlen, und an Ort und Stelle, wo man seiner bedarf, geschmolzen. Der

Verbrauch hat ungemein zugenommen. Im Jahr 1818 setzte man nur 200,000 Kilogram. ab, jetzt über eine Million jährlich. (*Dingler's polytechn. Journ. LXIII.* 238.) Auch wird die geschmolzene Masse in Tafeln geformt, die dann zu Dächern, Wandüberzügen, Fussboden, Trottoirs, Rinnsteinen u. s. w. verbraucht werden. (Vgl. *Polytechn. Centralbl.* 1837. 1075.)

Fester Kohlenwasserstoff.

Bei Redwitz finden sich in dem dortigen Torflager viele Holzreste, unter andern auch von Föhrenholz, in diesem bemerkt man zwischen Ritzen und Spalten eine gelbliche harzige Substanz, von welcher Trommsdorff durch Fikentscher etwas erhielt und untersuchte. Sie hat im Aeussern Aehnlichkeit mit dem Paraffin, besteht aus weichen glänzenden Blättchen, die über der Flamme leicht schmelzen, im reinen Zustande sind sie völlig weiss, schmelzen bei 86° R., spec. Gew. = 0,88, kochender Alkohol von 94 $\frac{0}{0}$ nimmt 3,50 Th. auf, beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weissen Masse. Kalilauge wirkt nicht darauf, auch Kalium wird dadurch nicht verändert. In Terpentinöl löst sie sich leicht, so auch in fetten Oelen. In Aether ist sie beim Erwärmen sehr leicht löslich, beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weissen Masse. Zusammensetzung:

1 At.	Kohlenstoff	92,452
1 --	Wasserstoff	7,548
		100.

Diese Substanz ist also ein fester Kohlenwasserstoff und vom Paraffin wesentlich verschieden, aber polymer mit Faraday's festem Kohlenwasserstoff und mit dem Benzin. (*Annalen der Pharmac. XXI.* 128.)

Schwefel.

Sublimirender.

Die Insel Milo ist das Resultat vulkanischer Thätigkeiten. In einer Höhle derselben, aus deren Boden kochend heisses Wasser hervorsprudelt, sublimirt fortwährend Schwefel. Auch ist diese Höhle mit Federalaun ausgekleidet, dessen schon Tournefort in seiner Beschreibung von Milo gedenkt, und in kleinen Vertiefungen der Höhle sammelt sich ein saures Wasser, das als blutstillendes Mittel gebraucht wird, und schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Kupferoxyd, schwefels. Thonerde und freie Schwefelsäure enthält. (*Buchn. Repert. LVIII.* 106.)

Gold.

Goldsand am Ural.

Durch Auswaschen des Sandes am Ural wird nur ein geringer Theil des darin enthaltenen Goldes gewonnen. Nach Proben auf nassem Wege, die Obrist **Amossof** mit dem goldhaltigen Sande anstellte, ist darin 80-100 mal mehr Gold enthalten, als aus derselben Quantität sonst ausgewaschen wurde. Es schien ihm daher möglich, den Goldsand zu verschmelzen. Man setzte 2818 Pud in einen Hohofen und erhielt, ausser der Schlacke, 50 Pud an goldhaltigem Gusseisen, welche 6 Pfund $7\frac{1}{3}$ Solotnik Gold enthielten. Durch Verwaschen des Sandes würde man nur $\frac{1}{25}$ oder $\frac{1}{30}$ dieser Quantität Goldes erhalten haben. Es werden gegenwärtig Versuche angestellt, um diese Entdeckung gehörig zu benutzen.

Wenn man bedenkt, dass Russland, um 400 Pud Gold zu gewinnen, jetzt an 160 Millionen Pud Sandes auswäscht, so leuchtet gleich die Unmöglichkeit ein, eine solche Masse Sandes zu verschmelzen. Es ist aber auch eben so einleuchtend, dass, wenn man sich auf die Bearbeitung einer nur geringen Menge Goldsandes durch schickliche Prozesse beschränkt, man zugleich die jährliche Ausbeute wird vermehren, und diesen Theil des Bergbaus auf eine lange Reihe von Jahren dem Lande sichern können. (*Poggend. Annal. XLI.* 202.)

Quecksilber.

Neues Vorkommen.

Unfern des Fleckens *Peyrat le Chateau* (*Dept. Haut Vienne*) hat **Allaud** in einem quarzreichen Granit einen schmalen Gang entdeckt, der feinzertheiltes reguliniscbes Quecksilber enthält, aber in zu unbedeutender Menge, um es gewinnen zu können. (*Poggend. Annal. XXXIX.* 527.; **Marcel de Serres** in *Annales de Chim. et de Phys. LXIV.* 287.)

Perlstein.

Nach einer neuen von **Thomson** angestellten Analyse enthält der Perlstein:

Kieselerde	70,40
Thonerde	11,60
Kali	5,20
Kalk	3,00
Eisenoxyd	4,38
Wasser	4,28
	98,86.

(*N. Jahrb. f. d. Mineralog. u. s. w.* 1837. 456.)

Halloyit.

Neuer Fundort.

Der Halloyit (zu Ehren des rühmlichst bekannten Geognosten Omalius d' Halloy so genannt) ist nach Glocker auch bei Miechowitz in Oberschlesien entdeckt worden, und stimmt das schlesische vollkommen mit dem Lütticher Mineral überein. Der schlesische Halloyit bildet theils derbe nieren- oder kugelförmige, theils aus feinen ungemein stark zusammenhängenden Theilen bestehende Massen. Je nach der Consistenz ist der Bruch flachmuschlig und hat opalartiges Ansehen, oder uneben und feinerdig. Beide Abänderungen haben eine stumpfeckig körnige Absonderung; spec. Gew. der dichten 1,97-2,01. Farbe weiss ins Graulich- und Gelblichweisse, schimmernden Wachsglanz, an den Kanten durchscheinend. Einige Zeit der Luft ausgesetzt, verliert der Halloyit seine Durchsichtigkeit.

Der oberschlesische Halloyit findet sich in den auf dem Muschelkalk ruhenden Galmeylagern, welche aus eisenschüssigen Letten und Galmeystücken bestehen, in der Mariengrube bei Miechowitz unweit Tarnowitz. Im feinzerriebenen Zustande dient er als ein treffliches Polirmittel für Messing.

Nach einer von Oswald in Oels angestellten Analyse besteht der Halloyit aus:

Kieselerde	40,25
Thonerde	35,00
Wasser	24,25
Talkerde	0,25
Mangan	Spur
	99,75.

Dieses stimmt ganz mit Berthier's Analyse des Halloyits von Lüttich überein. (*Erdmann's Journ. XII.* 182.)

Bucholzit.

Neuer Fundort.

In Island findet sich ebenfalls der Bucholzit. Er bildet graulichblaue schuppenförmige Massen, von 2,855 spec. Gew. und besteht nach Thomson aus:

Kieselerde	41,35
Thonerde	49,55
Kalkerde	1,10
Schwefelsäure . . .	2,01
Wasser	4,85
	98,86.

Die Schwefelsäure und der Kalk gehören ohne Zweifel nicht zu der Mischung des Bucholzits. (*Zeitschr. f. Mineralog. u. s. w.* 1837. 460.) *)

Kaolin und Thone.

Chemische Verhältnisse.

Berthier hielt nach seiner früheren Analyse dafür, dass der Kaolin von Limoges, den man in Sevres verwendet und den er aus

Kieselerde	46,8
Thonerde	37,3
Kali	2,5
Wasser	1,3
	97,6

zusammengesetzt fand, nach seinem reinen plastischen Theil ein Silikat sey A S + Aq. Mit dieser Formel hat auch Forchhammer den Kaolin von Bornholm bezeichnet. Da aber eine neue Untersuchung ergab, dass der Kaolin von Limoges einen Gehalt von Bittererde zeigt, so wurde Berthier zu neuen Versuchen über diesen Gegenstand veranlasst.

Die Thonarten, z. B. der Halloyit von Nortron, der weisse Thon von Siegen, die Wacke von da, werden durch Kochen mit concentr. Schwefelsäure völlig zersetzt, es bleibt alle Kieselerde zurück, und durch Kochen mit dem 20fachen ihres Gewichts kaust. Kali, in Wasser aufgelöst, werden sie völlig aufgelöst. Wenn sie mässig erhitzt werden, bis zum Verlust ihres Wassergehaltes, behalten sie doch noch diese Auflöslichkeit, die sie erst durch heftige Calcination verlieren. Bei der Einwirkung der Alkalien auf die Thone bilden sich, auf nassem, wie auf trocknem Wege, erst Doppelsilikate von Alaunerde und Alkali, die in Alkali leichter löslich sind, als man erwarten sollte, weil sie nur das 20fache ihres Gewichts erfordern, um sich völlig aufzulösen.

Wird nun der Kaolin von Limoges mit Schwefelsäure und Alkali behandelt, so bleiben 0,25 ungelöst zurück, durch Kali wurden aufgenommen 0,30, die schwefelsaure

*) Vgl. meine Analyse des Bucholzits in (*Schweigg. Journ. XXV.* 131.), mit welcher diese wesentlich übereinstimmt, bis auf den Kaligehalt, den ich darin fand, auch fand ich den Kieselerdengehalt grösser, nämlich 46 $\frac{0}{0}$.
Br.

Auflösung musste also 0,315 Alaunerde und Magnesia mit einer Spur Kieselerde enthalten. Schon hieraus sieht man, dass der aufgelöste Theil des Kaolins fast das Silikat A S ist. Der oben bemerkte ungelöste Theil gleicht im Ansehn dem Kaolin, bildet aber mit Wasser keine Paste, besteht aus feinen perlmutterglänzenden Lamellen und hat wesentlich die Zusammensetzung eines Feldspath. B. fand darin:

		Sauerstoff
Kieselerde	61,4	32,0
Thonerde	20,8	9,6
Kali	7,5	1,3
Magnesia	2,8	1,1
gelatinirende Kieselerde .	4,5	
Feuchtigkeit	1,0	
	98,0.	

Hieraus ergiebt sich nun deutlich, dass der Kaolin von Limoges wirklich mit desaggregirtem Feldspath gemengt ist, er enthält ohngefähr 0,16, und dieser Feldspath ist merkwürdig, weil er zugleich Kali und Magnesia und fast zu gleichen Atomen enthält.

Der Kaolin von Limoges besteht also aus:

Kieselerde	36,25	Thon 84,00
Thonerde	33,35	
Magnesia	2,40	
Wasser	12,00	
Kieselerde	10,84	Feldspath 16,00
Thonerde	3,06	
Magnesia	0,54	
Kali	1,56	
	100.	

Die reine Thonmasse enthält sonach:

		Sauerstoff
Kieselerde	43,05	22,39
Thonerde	40,00	18,68
Magnesia	2,89	1,10
Wasser	14,06	12,50
	100.	

Das Sauerstoffverhältniss zeigt, dass Thonerde und Magnesia nicht auf derselben Sättigungsstufe sich befinden. Man kann die Formel annehmen $(A\ S + \frac{1}{2} Aq) + M\ S_3 + Aq$. A S bildet den plastischen Theil des Kaolins von Limoges und ist der Kaolin von der Zersetzung von Kali-Magnesia-Feldspath abzuleiten, wie höchst wahrscheinlich, so kann man annehmen, dass dieser Feldspath sich erst in ein Gemenge von A S, $K\ S_9$ und $M\ S_9$ umbildete, dass dann $K\ S_9$ durch ein unbekanntes Auflösungsmittel fortgeführt wurde und $M\ S_9$ sich zersetzte in $M\ S_3$, welches

dem Thon verblieb, und in ein Uebersilikat, welches sich wie das Alkalisilicat auflöste.

Die verschiedenen Kaoline sind nicht gleich, so ist die Zusammensetzung des Kaolins von Allier und des aus Böhmen, welcher in der Haidingerschen Porcellanmanufactur verarbeitet wird, ganz anders als die des Kaolins von Limoges.

Kaolin von Elbogen.

Der Kaolin von Elbogen ist vollkommen weiss. Durch Abschlämmen lassen sich 0,45 Sand daraus absondern, der fast nur aus amorphen Stückchen von Milchquarz besteht. Die in Suspension gehaltene plastische Materie besteht aus:

Kieselerde	61,4
Alaunerde	23,2
Magnesia	0,5
Wasser	13,8
	98,0.

Dieses stimmt mit der Formel $A\ S_3 + Aq$. Kömmt dieser Thon von einem Feldspath her, so musste derselbe auf eine ganz andere Weise sich zersetzen. Das Silikat $K\ S_3$ muss sich daraus abscheiden, um das Thonerdensilikat $A\ S_3$ zu hinterlassen. Der Feldspath, der bei Elbogen sehr häufig vorkommt, ist ein fast reiner Kalifeldspath, welcher nur Spuren von Magnesia und Eisenoxyd enthält.

Porcellan.

Das Porcellan von Elbogen ist ganz vortrefflich, sehr hart und sehr zähe, und kann den Wechsel der Temp. gut ertragen. Es besteht aus:

Kieselerde	70,6
Thonerde	25,2
Kali	2,8
Magnesia	1,8
	100,4.

Es unterscheidet sich von den meisten andern Porcellanarten dadurch, dass es keinen Kalk enthält. (*Annales de Chim. et de Phys. LXII.* 275.)

Die Cornwaller Porcellanerde besteht nach Boase (*Lond. and Edinb. philos. Magaz. Mai* 1837. 348) aus:

	von Breage	von Stephans
Kieselerde	40,18	39,55
Thonerde	36,20	38,05
Talkerde	1,75	1,45
Wasser	11,65	12,50
Rückstand von Quarz und Talk	9,50	8,70
	99,25.	100,25.

Agalmatolith.

Nach einer Analyse von **Lychnell** ist der Agalmatolith $\ddot{\text{A}}\ 3\ddot{\text{S}}$, ein blosses Trisilikat der Thonerde. Die grosse Uebereinstimmung aber, welche dieses Mineral mit den talkerdehaltigen Mineralien darbietet, machten es v. **Holger** wahrscheinlich, dass dasselbe auch Talkerde enthalte. Er stellte daher eine neue Analyse des Minerals an und erhielt in 100:

Kieselerde	61,2
Thonerde	4,4
Kalk	2,8
Talk	26,4
Eisenoxydul	4,2
Manganoxydul . . .	0,8
	99,8.

Es dürfte dafür die Formel $12\,(\dot{\text{M}}\text{g}\ \dddot{\text{S}}\text{i}) + (\dddot{\text{A}}\text{l}\ \dddot{\text{S}}\text{i}_3)$ angenommen werden. Hiernach beständen 100 des Minerals aus:

Kieselerde	60,3
Talkerde	25,9
Thonerde	5,2
	91,4
ausserordentliche Bestandtheile	8,6
	100.

Es ist auffallend, dass auch die Analysen von **Klaproth** und **Vauquelin** keine Bittererde ergaben, so sehr wie Herr v. **Holger** auch Recht hat, dass das Aeussere des Agalgamatoliths mit den Talkerden-Materialien wesentlich übereinstimmt. (*Zeitschr. für Phys. von Baumgärtner u. v. Holger* 1837. 7.)

Opalin-Allophan.

Neues Mineral.

Unter dem Namen Chloropal *) erhielt Professor **Schrötter** ein Mineral, welches am Dollinger Berge im Brucker Kreise in Steiermark vorkommt. Professor **Zippe** in Prag hatte es nach seinen äussern Kennzeichen unter die Allophane gestellt, was **Schröter's** Analyse rechtfertigt, der darnach dieses Mineral untheilbaren *Opalin-Allophan* nannte. Es ist derb,

---

*) Darf nicht mit dem Chloropal von **Bernhardi** und **Brandes** verwechselt werden, (S. *Schweigger's Journ. XXXV.* 146), der eine ganz andere Zusammensetzung hat.
Br.

von muschlichem Bruch glasglänzend, smaragdgrün ins Spangrüne, von 1,98 – 2,015 spec. Gew., auf dem Strich weiss wird durch Erhitzen in einer Glasröhre, wobei es viel Wasser ausgiebt, undurchsichtig und weiss. Die Zusammensetzung ist:

Kieselerde . . .	11,935
Thonerde . . .	46,284
Eisenoxyd . . .	2,656
Kalk	1,029
Schwefelsäure . .	0,482
Kupferoxyd . . .	0,250
Wasser	35,504
	98,140.

Betrachtet man die Thonerde, Kieselerde und das Wasser als die wesentlichen Bestandtheile, so würde man die Formel aufstellen $4\,\dddot{A}l_2\,\dddot{S}i + 18\,Aq.$ (*Zeitschr. für Physik u. s. w. von Baumgärtner u. v. Holger V.* 148.)

Diaspor.

Neuer Fundort.

Der im Ural entdeckte Diaspor kömmt in stänglichten Massen vor, von starkem Glanz, Farbe des Eisenspaths, glasritzend, 3,452 spec. Gew., und besteht nach Dufrenoy (*Zeitschr. f. Mineralog. u. s. w.* 1837. 460) in 100 aus:

Thonerde . . .	74,66
Wasser	14,58
Kieselerde . . .	2,09
Eisenoxyd . . .	4,51
Kalk- und Talkerde	1,64
	98,29.

Kieselerde und Eisenoxyd lassen sich diesem Diaspor durch Salzsäure entziehen, und sind als fremdartig anzusehen.

Bergholz.

Chemische und mikroskopische Untersuchungen.

Das Bergholz von Sterzing in Tyrol hat Dr. Thaulow einer Analyse unterworfen. Es wurde bisher stets mit dem Asbest vereint, die nachfolgende Untersuchung zeigt aber, dass das Bergholz oder der sogenannte Holzasbest ein vom Asbest ganz verschiedenes Mineral ist. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung:

5 At. Kieselsäure	55,492
1 — Eisenoxyd	18,804
3 — Magnesia	14,896
5 — Wasser	10,808
	100.

Folgende Formel hält Thaulow für die annehmbarste: $\ddot{F}e\ \dddot{S}i_3 + 2\ \dot{M}g\ \dddot{S}i + \dot{M}g\ \dot{H}_5$, wornach das Mineral aus neutralem kiesels. Eisenoxyd mit neutraler kiesels. Magnesia und Magnesiahydrat bestehen würde, besonders da sich aus den Untersuchungen von Fritzsche ergeben, dass die Verbindung von $\dot{M}g\ \dot{H}_5$ existirt, und die Magnesia grosse Neigung hat, dieses Hydrat zu bilden.

Wenn man nun auch die Zusammensetzung des Bergholzes für eigenthümlich halten muss, und das Mineral kein Gemenge ist, so hat doch die mikroskopische Untersuchung, die Ehrenberg damit anstellte, merkwürdige Resultate gegeben. Im natürlichen Zustande zeigt es unter dem Mikroskope braungefärbte parallele gleichsam gegliederte Fäden, auf und zwischen welchen sich kleine runde oder ovale Körperchen finden. Das geglühete Mineral verhält sich eben so. Wird das Bergholz mit Salzsäure behandelt, so bleibt die Kieselsäure mit Formbeibehaltung des Minerals zurück, und zeigt sich nun unter dem Mikroskop aus parallelen Fasern bestehend, die aus einzelnen aneinander hängenden Kügelchen gebildet scheinen. Ausser diesen Linien ist aber nichts weiter zu entdecken.

Der Amianth, das Bergleder, der Krokydolith und der schillernde Asbest, zeigen ein hiervon ganz verschiedenes Verhalten in einer gliederlosen Faserung. Die in dem Bergholz unregelmässig enthaltenen Körperchen sind vielleicht eine von dem übrigen getrennte chemische Verbindung. Merkwürdig ist aber immer die eigenthümliche Form der Kieselsäure, die ganz besonders der Form ähnlich ist, die sie im Meerschaum besitzt. (*Poggend. Annal.* XLI. 638.)

Die färbende Materie der Greensand-Formation.

Zusammensetzung.

Ueber diese Materie hat der verstorbene Dr. Turner Versuche angestellt. Diese Materie lässt sich am besten aus dem Gestein durch Abschlemmen trennen. Die Quarzkörner setzen sich eher ab als die grünen Körner und diese eher als die Kalk-

und Thonmaterie *). Die grüne Materie giebt durch Erhitzen Wasser aus und wird braun, indem das Eisenoxydul zu Oxyd wird; Säuren, selbst Salpetersalzsäure, haben eine nur schwache Wirkung darauf. Man glaubte, dass Phosphorsäure darin enthalten sey, indess fand Turner in einem Exemplar gar keine, in einem andern nur Spuren, und eben so war es mit dem Kalk. Die Bestandtheile ergaben sich zu:

Kieselerde	48,5
schwarzes Eisenoxydul	22,0
Thonerde	17,0
Magnesia	3,8
Wasser	7,0
Kali	Spuren
	98,3.

Die Materie ist nicht in völlig reinem Zustande zu erhalten, doch dürften als ihre wesentlichen Bestandtheile anzusehen seyn: Hydrat von Thonerdensilicat, Magnesia und schwarzem Eisenoxydul, und wahrscheinlich ist sie identisch mit dem erdigen Chlorit, der wahren Grünerde der Mineralogen. Auch scheint sie nach Untersuchung mehrer Exemplare überall identisch zu seyn. (*The Lond. and Edinb. Philos. Magaz.* 3 *Ser. XI.* 36.)

Gedrit.

Reines Mineral.

Dieses Mineral ist von Vicomte d'Archiac im Thale von Heas bei Gedre entdeckt. Es findet sich als Geschiebe, seine Lagerstätte kennt man noch nicht, es muss sich aber in dem ältern Gebirge anstehend finden, welches diesen Theil der Pyrenäen bildet. Der Gedrit erscheint in fasrigen Massen von blättriger Textur, ist nelkenbraun, von schwach halbmetallischem Glanz, ritzt Glas, wird aber vom Quarz geritzt. Spec. Gew. 3,260. Bestandtheile nach Dufrenoy (*Journ. de Mines* 3 *Ser. X.* 581; *Erdmann's Journ. XI.* 132) in 100:

Kieselerde	38,811
Thonerde	9,309
Eisenoxydul	45,834
Magnesia	4,130
Kalk	0,666
Wasser	2,301
	101,051.

*) Vergl. meine Untersuchungen hierüber in meinem Werke über Meinberg.

Br.

Die Formel dürfte zu 5 f S_2 + MA_2 + Aq angenommen werden können. Die Zusammensetzung unterscheidet sich von der aller bekannten Mineralien, am meisten nähert sie sich einer von L. Gmelin untersuchten Bronzitvarietät.

Nontronit.

Vorkommen am Harz.

Ein zu Andreasberg vorkommendes Mineral wurde äusserer Aehnlichkeit nach mit mehren bekannten Mineralien verwechselt. E. Bieward hat dasselbe kürzlich untersucht (*Erdmann's Journ. XI.* 162), und es als Nontronit erkannt, ein zu Nontron in Frankreich vorkommendes Mineral. Der Andreasberger Nontronit ist derb, auf dem Bruch matt, splittrig, wenig hart, an den Kanten durchscheinend, von zeisiggrüner ins Strohgelbe übergehende Farbe. Bestandtheile in 100:

Kieselsäure	41,10
Eisenoxyd	37,30
Wasser	21,56
Kalk- und Manganoxyd	Spuren
	99,96.

Diese Verbindung ist also als wasserhaltiges kieselsaures Eisenoxyd zu betrachten. Der Theorie nach würde es enthalten müssen:

Kieselsäure	42,8
Eisenoxyd	36,3
Wasser	20,9
	100.

Dysulit.

Neues Mineral.

Dieses Mineral ist von Keating zu Sterling in Newjersey entdeckt. Es ist gelbbraun, glasglänzend, kryst. in regelmässigen Octaedern, und hat ein blättriges Gefüge. Spec. Gew. 4,51. Bestandtheil nach Thomson in 100:

Thonerde	30,490
Zinkoxyd	16,800
Eisenoxydul	41,934
Manganoxydul . . .	7,601
Kieselerde	2,960
Feuchtigkeit	0,400
	100,190.

(*Zeitschr. f. Mineralog. u. s. w.* 1837. 332.)

Murchisonit.

Die krystallometrischen Verhältnisse des Murchisonits, Mondsteins, und des irisirenden Feldspaths von Friedrichswärn in Norwegen, sind nach Brooke ganz gleich, so dass diese Varietäten zusammen gefasst werden können als Murchisonit. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 2 *Ser. X.* 170.)

Phillipsit.

Nach krystallographischen Untersuchungen von Brooke ist zwischen *Phillipsit*, *Gismondin*, *Zeagonit* und *Aricit* kein anderer Unterschied als die mehr oder weniger complicirte Beschaffenheit in der krystallinischen Zusammensetzung. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 2 *Ser. X.* 170.)

Turmalin.

Ueber die Krystallform und die electrische Polarität des Turmalins, hat G. Rose eine sehr interessante und ausführliche Arbeit bekannt gemacht. Sie findet sich in *Poggend. Annalen der Physik XXXIX.* 281.)

Davidsonit.

Ist eine Abänderung des Berylls.

Lampadius erhielt durch Johnson in London etwas Davidsonit, worin Thomas Richardson bekanntlich ein neues Metall gefunden haben wollte, was sich nicht bestätigt hat. (S. LVIII. Bd. 2 R. dieser Zeitschrift.) Die oryctognostische Untersuchung, welche Breithaupt mit dem Minerale anstellte, ergab dieses Mineral als eine Abänderung des Berylls, und Plattner's Untersuchung mit dem Löthrohr bestätigte dieses. Nach der Analyse, die Lampadius anstellte (*Erdmann's Journ. X.* 257), besteht nun diese Abänderung des Berylls aus:

Kieselerde . . .	66,10
Thonerde . . .	14,58
Beryllerde . . .	13,02
Bittererde . . .	1,16
Eisenoxyd . . .	0,52
adhärirendes Wasser .	0,80
Lithion und Natron	
	96,18.

Von dieser Analyse weicht diejenige sehr ab, welche Thomson bekannt gemacht. (Vergl. *Zeitschr. für Mineralog.* 1837. 437.) Er fand:

Kieselerde	66,39
Thonerde	32,12
Wasser	1,50
	100,01.

Der sogenannte Davidsonit kömmt in der Irländischen Grafschaft Autrim vor in gelblichgrünen blättrigen Massen, nach den Flächen einer rhombischen Säule von 86° spaltbar. Spec. Gew. 2,303.

Silberkupferglanz.

Neues Vorkommen.

Der Silberkupferglanz, welcher bisher nur derb am Altai vorgekommen, ist von G. Rose bei Rudolstadt in Schlesien krystallisirt gefunden worden. Der derbe sibirische Kupferglanz ist bekanntlich $\acute{C}u + \acute{A}g$. Da der krystallisirte noch nicht analysirt worden ist, so hat Th. Sander aus Augsburg eine Analyse desselben unternommen. Hiernach sind die Bestandtheile in 100 (*Poggend. Annal. XL.* 313):

Schwefel	15,92
Silber	52,71
Kupfer	30,95
Eisen	0,24
	99,82.

Nach der Formel $\acute{C}u + \acute{A}g$ erhält man:

Schwefel	15,80
Silber	53,11
Kupfer	31,09
	100.

Weissgültigerz.

Zusammensetzung.

Ueber die Zusammensetzung des leichten Weissgültigerzes von der Grube Himmelsfarth bei Freiberg, hat noch eine Ungewissheit bei den Mineralogen geherrscht. Allan, v. Leonhard u. a. betrachten es als ein Gemenge von Schwefelsilber mit Bleiglanz und Schwefelantimon. Beudant scheint es dem Jamesonit zuzuzählen, glaubt aber auch dabei, dass es nur ein Gemenge seyn möchte. Wieder hat man den Namen Weissgültigerz sehr verschiedene Arten beigelegt, so in Ungern einem silberweisen Fahlerze oder Sprödglanzerz, im Harze bald einem Fahlerz, bald einem Arseniksilber. Fournet hatte kürzlich in der Sammlung des Herrn v. Dree Gelegenheit, die alte Species von der Himmelsfarth zu untersu-

chen. Die äussern Charaktere dieses Minerals stimmen sehr mit denen des Bournonits. Das Weissgültigerz enthält aber kein Kupfer, und wird durch die Gegenwart des Silbers charakterisirt, wie der Bournonit durch das Kupfer. (*Annales de Chim. et de Phys. LXII.* 242.) Es würde die Zusammensetzung hervorgehen:

Schwefel	17,85
Antimon	23,85
Blei	38,30
Silber	20,00
	100.

Zinnkies.

Neue Analyse.

Die zwei Analysen, welche Klaproth von dem Zinnkies angestellt hat, weichen sehr von einander ab, weshalb Kundernatsch eine neue Analyse dieses seltenen Minerals unternahm. Das Resultat war, dass der Zinnkies von Cornwall besteht in 100 aus:

Schwefel	29,64
Zinn	25,55
Kupfer	29,39
Eisen	12,44
Zink	1,77
Bergart	1,02
	97,81.

Der Zinnkies ist hiernach als ein Schwefelsalz zu betrachten, das aus Schwefelzinn im Maximo verbunden mit Kupfer- und Eisensulfuret, das zum Theil durch Zinksulfuret ersetzt wird, besteht, und würde die Formel haben:

$$\left.\begin{array}{l}\acute{Fe}_2\\ \acute{Zn}\end{array}\right\}\overset{''}{Sn} + \overset{''}{Cu}_2\,\overset{''}{Sn}.$$

Hiernach besteht er aus:

Schwefel	30,13
Zinn	27,53
Kupfer	29,64
Eisen (mit Hinweglassung des Zinks) . . .	12,70
	100.

(*Poggend. Annal. XXXIX.* 146.)

Antimonerz.

Neue Art.

Am Nasafjeld, in Lapland, kömmt ein Antimonerz vor, welches als eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelblei sich verhält. Es ist blei-

grau metallisch glänzend und bildet gerad und gleichlaufend fasrige Massen. Dr. Thaulow aus Christiania hat dieses Mineral im Laborat. des Herrn Prof. H. Rose analysirt. (*Poggend. Annal. XLI.* 216.) Es besteht in 100 aus:

Schwefel	18,86
Antimon	24,60
Blei	56,57
	99,03.

Es hat sonach die Formel $\overset{\prime}{Pb}_3 + \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, darnach berechnen sich:

Schwefel	18,095
Antimon	24,125
Blei	57,780
	100.

Die Zusammensetzung dieses Minerals ist wesentlich dieselbe, wie die eines bei Molieres in Frankreich vorkommenden und von Boulange analysirten, weshalb Thaulow dasselbe *Boulangerit* nennt.

Berthierit.

Neues Vorkommen.

In der Grube „Neue Hoffnung Gottes" zu Bräunsdorf bei Freiberg, hat Breithaupt ein mit dem Berthierit übereinstimmendes Fossil entdeckt. Rammelsberg hat dieses analysirt, und es mit dem Berthierit von Anglar übereinstimmend gefunden. (*Poggend. Annal. XL.* 153.) Die Analyse ergab in 100:

Antimon	54,335
Eisen	11,965
Mangan	0,456
Zink	Spuren
Schwefel	30,575
	97,834.

Betrachtet man Zink und Mangan, als das Eisen zum Theil ersetzend, so sieht man, dass die Schwefelmengen, welche diese Metalle zur Bildung der angegebenen Schwefelungsstuffen bedürfen, sich zu der im Schwefelantimon befindlichen fast wie 1:3 verhalten, und es geht daraus die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{Fe}\\ \overset{\prime}{Mn}\\ \overset{\prime}{Zn}\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$$

hervor. Berechnet man diese so, dass Zink und Mangan wegfallen ($\overset{\prime}{Fe}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$), so erhält man in 100:

Antimon	.	58,507 =	2 At.
Eisen .	.	12,305	1 —
Schwefel	.	29,188	4 —
		100.	

Nickelantimonglanz.

Neuer Fundort.

Der Nickelantimonglanz, welcher zeither hauptsächlich auf mehren Gruben im Nassauischen in Begleitung von Spatheisenstein, Kupferkies und Bleiglanz vorkam, findet sich nach Bergamtsverwalter Engelhardt in Saalfeld sehr ausgezeichnet, sowohl krystallisirt als derb, und in ziemlicher Menge auf einigen Spatheisensteingruben in der Nähe von Lobenstein im Fürstenthum Reuss. (*Jahrb. für Mineralog. u. s. w.* 1837. 297.)

Arsenikkies.

Der sogenannte edle Arsenikkies.

Auf der Grube Felicitas zu St. Andreasberg kömmt nach Jordan ein Arsenikkies vor, den derselbe wegen der davon im frischen Bruch wahrnehmbaren silberweissen Farbe, die ins Zinnweisse geht, und der prismatischen Krystallgestaldt mit blättriger Textur zu dem *Weisserz* Werner's rechnet, oder den *edlen Arsenikkies* anderer Mineralogen. Gedachter Arsenikkies kommt zu Andreasberg in meist spiessigen krystallinischen Theilen vor, in Quarz eingeschlossen und von Kalkspath begleitet. Im Jahr 1830 u. 1831 ward dieses Erz in ziemlich bedeutender Menge gefördert. Im reinen Zustande besteht das Mineral in 100 aus:

Arsenik	55,000
Eisen	36,437
Schwefel . . .	8,344
Silber	0,011
	99,792.

Zur Bearbeitung auf Silber ist dieses Erz also nicht geeignet, eher für Giftmehl oder andere Arsenikpräparate. (*Erdmann's Journ. X.* 437.)

Nussierit.

Neues Mineral.

Gleichzeitig mit dem Bleigummi (S. diese Zeitschrift LX. 266) fand Danheuser in der Grube zu Nussiere, bei Beaujeu (Dept. Rhone) ein Mineral, welches er für neu hielt und *Nussierit*

nannte. Es findet sich linsenförmig, warzig und in rhomboedrischen Krystallen, von gelber oder grünlicher Farbe, schwachem Fettglanz, 5,041 spec. Gew. (*Annales de Chim. et de Phys. LXII.* 217.) Es besteht nach G. Barruel aus:

Kieselerde . . .	7,20
Chlorblei	7,65
Bleioxyd	46,50
Kalk	12,30
Eisenoxydul	2,44
Phosphorsäure . .	19,80
Arseniksäure	4,06
	99,95.

Dieses Mineral ist eine Zusammensetzung von 7 At. phosphors. Blei, 7 At. phosphors. Kalk mit 2 At. arseniks. Eisen und 1 At. Chlorblei, die beiden letzten als zufällig betrachtet, von gleichen Atomen phosphors. Blei und phosphors. Kalk.

Uebrigens trifft man oft Bleiphosphate mit phosphors. Kalk an, und Berthier führt mehre an, die 11,1 statt 7 % phosphors. Kalk enthalten, und dieses ist der einzige bemerkenswerthe Unterschied des Nussierits.

Edwardsit.

Neues Mineral.

Dieses neue Mineral hat eine schiefe rhombische Säule als Kernform, ist von Glasglanz, dem Diamantglanz sich nähernd, hyacinthroth, Strichpulver weiss, durchsichtig bis durchscheinend, sehr hart, von 4,2 — 4,6 spec. Gew. Vorkommen: eingewachsen in Bucholzit in Gneis an den Yantic-Fällen (Connecticut), der Bucholzit bildet hier, wie es scheint, ein schmales Lager, das rothen Feldspath, schwarzen Glimmer und selten auch blauen Korund führt. Der Edwardsit hat seinen Namen zu Ehren des Herrn H. W. Edwards, Gouverneurs von Südcarolina erhalten. (*Sillimann's americ. Journ. XXXIII.* 162; *Zeitschr. für Mineralog.* 1837. 574.) Bestandtheile nach Shepard:

Ceriumprotoxyd . .	56,53
Phosphorsäure . .	26,66
Zirkonerde . . .	7,77
Thonerde . . .	4,44
Kieselerde . . .	3,33
Eisenoxyd, Glycinerde, Talkerde . .	Spuren
	98,73.

Vanadinsaures Blei.

Analyse.

Auf einer verlassnen Grube in der irischen Grafschaft Wicklow hat man ein Mineral entdeckt, welches wesentlich vanadins. Blei ist. Es bildet kleine nierenförmige und traubige Massen, ist gelblichbraun, von Harzglanz, undurchsichtig, von muschlichtem Bruch und 6,663 spec. Gew. Bestandtheile:

Chlor	2,446
Blei	7,063
Bleioxyd	66,326
Vanadinsäure	23,436
Eisenoxyd und Kiesels. .	0,163
	99,434.

(*Zeitschr. für Mineral. u. s. w.* 1837. 332.)

Mangan-Alaun.

Neues Mineral.

Ein neues Mineral aus Afrika hat Apjohn untersucht. Es kommt in 6 Zoll langen, schneeweissen seidenglänzenden Fasern vor, und besteht aus 3 At. schwefels. Alaunerde und 1 At. schwefels. Manganoxydul. (*Erdmann's Journ. XI.* 502.)

Baryto-Calcit.

Zusammensetzung.

Der doppeltkalkige kohlensaure Baryt von Alston (S. diese Zeitschr. LX. 256), nach Dr. Thomson, hat nach Brooke eine der Formen des Baryto-Calcits. Johnston hat deshalb eine neue Analyse angestellt, und fand, dass das Mineral von Fallowfield enthält:

kohlens. Baryt . .	65,248
kohlens. Kalk . .	31,882
kohlens. Strontian .	2,870
	100.

Das von Bromley Hill, welches auch Thomson analysirte:

kohlens. Baryt . .	62,156
kohlens. Kalk . .	30,290
kohlens. Strontian .	6,641
	99,087.

Das von Alston Moor:

kohlens. Baryt . .	65,670
kohlens. Kalk . .	31,713
kohlens. Strontian .	2,317
	100.

Auf den kohlens. Strontian hatte Johnston früher keine Rücksicht genommen. Es ist nun interessant zu sehen, dass diese Substanz fähig ist, beide isomorphe Carbonate, von Kalk wie Baryt, in veränderlichen Mengen zu ersetzen. Wenn wir die theoret. Mischung des Minerals zu 66,102 kohlens. Baryt und 33,898 kohlens. Kalk annehmen, so sehen wir in dem schiefen rhombischen (Broke's) von Alston Moor dasselbe 2 $\frac{0}{0}$ kohlens. Kalk ersetzen, während in dem geraden rhombischen es einen Theil von beiden, und in dem von Bromley Hill ohngefähr 3 $\frac{0}{0}$ von jedem ersetzt. Der Name doppeltkalkiger kohlens. Baryt (*Bicalcareo-Carbonat of Baryta*) muss daher wegfallen. (*The Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 3 *Ser. X.* 375.)

Nun hat Thomson eine neue Analyse gemacht, und gefunden, dass weder er noch Johnston Recht hatten (!). Es ergiebt sich das Mineral zu:

kohlens. Baryt . .	60,63
kohlens. Kalk . .	30,19
kohlens. Mangan . .	9,18
	100.

Es ist hiernach eine Zusammensetzung von 4 At. kohlens. Baryt, 4 At. kohlens. Kalk und 1 At. kohlens. Mangan mit etwas kohlens. Eisen. Er nennt es nun *Bromlit.* (a. a. O. XI. 47.) Vergl. Breithaupt in *Erdmann's Journ. XI.* 16.

Schwefelkohlens. Baryt.

Zweifel, über dessen Existenz.

Der von Thomson aufgeführte schwefelkohlens. Baryt (S. Bd. LX. 256) soll zu Bromley-Hill ziemlich häufig vorkommen. Doch konnte Johnston dieses Mineral nicht erhalten. In der Sammlung zu Newcastle fanden sich 2 Exemplare, bezeichnet *Sulphato-Carbonate of Baryta* von Bromley-Hill, die mit der Beschreibung von Thomson übereinstimmen. Beide waren aber nichts als kohlensaurer Baryt. Das *Sulphato-Carbonat* wird daher zweifelhaft. (*The Lond. and Edinb. philos. Journ.* 3 *Ser. X.* 327. Vergl. Breithaupt, der ebenfalls dieses Mineral für Witherit erklärt, in *Erdmann's Journ. XI.* 162.)

Kalkspath und Arragonit.

Bedingung der Entstehung.

Wenn nach G. Rose eine Auflösung von kohlens. Kalk in kohlens. Wasser durch Aus-

setzen an der Luft ihre Kohlensäure verliert, oder eine Auflösung von salzs. Kalk bei gewöhnlicher Temp. mit kohlens. Alkali zersetzt wird, so ist der Niederschlag kohlens. Kalk; werden aber die genannten Auflösungen in hoher Temperatur, kochendheiss, zersetzt, so ist der Niederschlag Arragonit, wie man durch Untersuchung dieser Niederschläge unter dem Mikroskop finden kann.

Gurhofian.

Zusammensetzung.

Der *Gurhofian*, ein dem Lande Oesterreich unter der Ens bis jetzt eigenthümliches Mineral, wurde zuerst von Karsten und sein Vorkommen als das eines Ganges in dem Serpentinlager zwischen Gurhof und Aygsbach beschrieben. Es wurde nach Klaproths Analyse, der darin 70,5 kohlens. Kalk und 29,5 kohlens. Talk fand, dem Dolomit nahe gestellt. Eine neue Analyse des nicht häufig sich findenden Gurhofians hat v. Holger angestellt. Er fand in 100:

kohlens. Kalk . . .	53,9
— Talk . . .	41,5
Kieselerde . . .	0,9
Thonerde . . .	3,5
	98,8.

Die reine chemische Zusammensetzung des Dolomits, gleiche Atome kohlens. Kalk und kohlens. Bittererde, würde 53,7 kohlens. Kalk und 45,4 kohlens. Bittererde geben. Die Analysen des Gurhofians stimmen hiermit wesentlich überein. v. Holger hält nach seiner Untersuchung der geognostischen Verhältnisse des Gurhofians, denselben für einen zerfallenen Serpentin, und schlägt vor, ihn *Serpentin-Dolomit* zu nennen. (S. ferner *Zeitschr. für Phys. von Baumgärtner u. v. Holger* 1837. 65.)

Sulfate.

Doppelsalz.

Auf dem Berge des Forts *Bains d'Arles* in der Gegend von Perpignan, der aus einem Schiefer besteht, aus welchem schwefelhaltige Thermen hervorkommen, und der leicht verwittert zu einer gelben ockerartigen Masse, die zum Anstreichen gebraucht wird, findet man den Schiefer oft auch mit weissen, grünlichen oder gelblichen Concretionen überzogen, die sauer reagiren, und einen styptischen Geschmack besitzen. Sie bestehen nach Bouis aus:

Alaunerde	13,15
Eisenoxyd	10,19
Manganoxydul . . .	5,30
Schwefelsäure . . .	32,18
Wasser	39,18
	100.

Es entspricht dieses einer Zusammensetzung von 1 Atom Alaunerde, 1 At. Eisenoxydul, 1 At. Manganoxydul, 3 At. Schwefelsäure und 15 At. Wasser.

Es ist dieses eines der selten vorkommenden natürlichen dreifachen Sulfate. (*Journ. de Chim. med.* 2 *Ser. II.* 628.) Es ist dem von Dufrenoy untersuchten analog, was sich in der Solfatara bei Neapel bildet *).

Coprolit.

Neue Art. Piddington hat eine Mineralsubstanz beschrieben, welche aus einem Kalkfelsen bei Ghasni in Indien ausschwitzt. (*Asiat. Journ.* 1835. *Zeitschr. f. Mineralog.* 1837. 681.) Sie bildet klebrige, halbdurchscheinende hellbraune Massen, riecht eckelhaft und schmeckt stechend, und besteht aus:

salpeters. Kalk . . .	40,6
— Natron . .	5,9
Wasser	15,5
Kieselerde, Gyps und eine thierische Materie . .	2,4
Kalktrümmer . . .	34,1
	98,5.

P. hielt diese Masse für ein Erzeugniss zersetzter Vögelexcremente, die sich in einer Höhle aufhielten, aus welcher dieselbe durch eine Spalte auf die Oberfläche der Erde gelangen konnten.

*) Vergl. hiermit meine Analysen über die Schwefelthone der Grafschaft Mark, in *Schweigger's Journal XXX.* 129.
Br.

Register über Band IX. X. XI. XII. der zweiten Reihe des Archivs.

Jahrgang 1837.

B.

C.

F.

G.

K.

L.

Literatur:

Q.

R.

S.

Literarische Anzeige.

Bei C. F. Winter in Heidelberg ist so eben erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Handbuch der pharmaceutischen Praxis,

oder ausführliche Darstellung der pharmaceutischen Operationen, sammt den gewähltesten Beispielen, ihrer Anwendung, der Zubereitung und Benutzung der Arzneimittel, nebst den besten und verbreitetsten Formeln ihrer Dispensirung, von E. Soubeiran, Chef der Central - Apotheke der Spitäler zu Paris etc. Deutsch bearbeitet von Fr. Schödler, durch handschriftlich mitgetheilte Zusätze und Verbesserungen von Soubeiran vermehrt. gr. 8. 1te Lieferung.

Der Vorzüglichkeit und Vollständigkeit ihrer Literatur verdankt die Pharmazie in Deutschland ihre ehrenvolle wissenschaftliche Stellung. Werke, wie die von Martius, Duflos, Buchner, Dulk, Geiger etc. lassen in den Grundlagen und Hülfsfächern derselben — Botanik, Waarenkunde und Chemie — für gründliches Studium nichts zu wünschen übrig. — Diese Werke jedoch behandeln das Ganze der Pharmazie als Wissenschaft (und mit dem glücklichsten Erfolg); für die Praxis aber hat sich immerhin noch eine Lücke fühlbar gemacht; — es fehlte an einem Werke, welches sich hauptsächlich auf das Praktische beschränkend, als Rathgeber — gewissermassen als wissenschaftliches Kochbuch — bei pharmazeutischen Arbeiten dienen könnte. Diesem Bedürfniss wird durch Soubeirans Buch (*nouveau traité de pharmacie théorique et pratique*), das in Frankreich für das beste gilt und in allen écoles de pharmacie dieses Landes eingeführt ist, trefflich entsprochen. Die pharmazeutischen Operationen sind darin mit einer Genauigkeit und Ausführlichkeit dargestellt, welche dem Anfänger das Verständniss derselben sehr erleichtern und auch dem Geübtesten ein willkommenes Hülfsmittel bei seinen Arbeiten bieten. Die besten Formulare der jetzt gebräuchlichsten Heilmittel, welche überall als Beispiel und Beleg hinzugefügt sind, geben dem Buch übrigens auch für den Arzt einen hohen Werth.

Die deutsche Bearbeitung desselben erhält noch besondere Vorzüge durch die durchlaufenden Noten des Uebersetzers — der, das Bedürfniss deutscher Pharmazeuten vor Augen habend, darin zu Formeln und Methoden aus dem Reichthum der deutschen Literatur das Zweckmässigste vergleichend zur Seite gestellt hat. *Herr Soubeiran selbst*, der sich lebhaft für die deutsche Ausgabe seines Buchs interessirt, liefert überdies dafür auch eine Reihe wichtiger handschriftlicher Bemerkungen und Zusätze, die noch nicht in der französischen Ausgabe enthalten sind.

Nach Plan und Form ist das Buch von unsern übrigen deutschen Hand- und Lehrbüchern so sehr verschieden, dass es, anstatt mit ihnen zu concurriren, vielmehr in gewissem Sinne als eine Ergänzung derselben angesehen werden darf. Der Verleger hat mit Rücksicht hierauf (und besonders auch für die verehrlichen Subscribenten auf die neue Auflage von Geigers Handbuch) einen billigen Subscriptionspreis gestellt; das Ganze wird in 4 bis 5 Lieferungen, jede etwa zu 12 Bogen, erscheinen. Der Subscriptionspreis für jede Lieferung ist 20 gr. (25 Sgr.) oder fl. 1. 30 kr. — Der Verleger verspricht schönen und correcten Druck und gutes Papier, wie man es bei seinen Verlagswerken gewohnt ist; — das Buch wird im Laufe des Jahres 1838 vollständig geliefert.

Textverbesserungen.

Band IX.

S. 168 Zeile 19 v. o. l. compacte st. conpacte.
— 173 — 5 — — — dass st. des.

Band X.

— 7 — 24 v. o. l. Anthoxanthin st. Antoxanthin.
— 37 — 17 — — — Psychrometer st. Psychometer.
— 68 — 7 — — — *Hb. Marrub.* st. *Hb. Manib.*
— 70 — 2 — u. — einen st. eine.
— 72 — 2 — — — oder st. und.
— 100 — 9 — o. — welcher st. welches.
— 103 — 4 — — — *Cypselus* st. *Cyselus.*
— 140 — 1 — — — Prosper st. Proiper.
— 200 — 25 — — — Marchand st. Machaud.
— 237 — 5 — u. — ausgewaschen st. aufgelöst.
— 272 — 16 — o. — das st. des.

Band XI.

— 144 — 7 — o. — 18—20 st. 68—70.
— 173 — 7 — u. — Hansmann st. Hausmann.
— 316 — 7 — — — Quellen besucht st. Quellensucht.

Band XII.

— 10 — 26 — — — *Julus* st. *Fucus.*
— 43 — 19 — — — Stich st. Strich.
— 67 — 24 — — — dass st. das.
— 69 — 16 — — — einem st. einen.
— 149 — 1 — — — Metagallussäure st. Metagollussäure.
— 187 — 26 — — — , das st. . Das.
— 206 — 11 — — — von st. in.
— 280 — 20 — — — der st. den.
— 209 — 23 — — — Phlorrhizin st. Phloridzin.
— 226 — 4 — — — Körpern st. Körper.
— 249 — 2 — — — *H. aureus* st. *Hureus.*
— 270 — 21 — — — ist hinter die Zahlenreihe Gran zu setzen.

Ankündigung,

die

Eröffnung einer pharmaceutischen Bildungs-Anstalt in Bonn betreffend.

Das schöne Rheinland, reich an wissenschaftlichen Anstalten mancherlei Art und namentlich durch des Königs Huld mit einer Universität beschenkt, die ihren Kräften nach zu den ersten Deutschlands gezählt werden muss, entbehrte bisher eines Instituts, welches sich im Besondern mit der Ausbildung junger Pharmaceuten beschäftigte. Diesen Mangel schon lange fühlend, gestatteten Unterzeichnetem endlich die Verhältnisse, dem für alles wirklich Gute väterlich sorgenden Minister der Geistlichen-, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten, Hrn. Frhrn. Stein vom Altenstein Excellenz, einen Plan zur Errichtung eines pharmaceutischen Instituts vorlegen zu können, der sich der hohen Genehmigung Sr. Excellenz zu erfreuen hatte. Durch hohes Ministerial-Rescript vom 14. November v. J. erhielt Unterzeichneter mit der Erlaubniss zur Eröffnung einer pharmaceutischen Bildungsanstalt in Bonn nach vorgelegtem Plane zugleich die Begünstigung, *dass jedes im Institute zugebrachte Jahr dem preussischen Unterthanen für zwei Servir-Jahre gerechnet werden soll.*

Indem ich nun das Vergnügen habe, dem pharmaceutischen Publicum die Eröffnung meiner Bildungs-Anstalt für junge Pharmaceuten anzeigen zu können, bemerke ich zugleich, dass es mein Hauptbestreben sein wird, dem jungen Manne, der meiner Leitung anvertraut wird, das zu ersetzen, was ihm bei den jetzigen Verhältnissen der Pharmacie, während seiner Lehr- und Servir-Zeit, nicht geboten werden konnte.

Uns Allen, die wir uns ausübend mit der Pharmacie beschäftigen, ist die Thatsache nicht fremd, dass unsere jüngeren Fachgenossen, ausgenommen in der Receptur und dem einfachen Theile der Defectur, als: Syrup-, Pflaster-, Salben- und Extract-Bereitung, mehr theoretisch als praktisch ausgebildet sind. Die Ursache dieser Erscheinung ist genugsam besprochen, und ich übergehe sie hier als bekannt, indem ich hinzufüge, dass ich es mir zur Aufgabe stellte, dem jungen Manne in meiner Anstalt Gelegenheit zu geben, sich nicht nur durch den Besuch bezüglicher Vorlesungen, theils an der hiesigen Universität, theils in der Anstalt selbst, theoretisch zu vervollkommnen, *um den an ihn bei den Staatsprüfungen gemacht werdenden Anforderungen zu genügen*, *sondern dass ich ihn hineinführen werde ins praktisch-pharmaceutische Leben nach seiner ganzen Ausdehnung*, *um die Ausfüllung jener Lücken* zu versuchen, welche der gewöhnliche Bildungsweg der Pharmaceuten lassen muss.

In wie weit ich meinen Zweck erreichen werde, kann natürlich erst die Zukunft lehren; ich darf nur versichern, dass ich mich der Sache mit der grössten Liebe und allem Eifer widme, welche sie erfordert. — Der Hülfsmittel bietet Bonn eine reiche Fülle, der thätigen Unterstützung berühmter Hochlehrer bin ich versichert, so, dass dem Gedeihen einer solchen Anstalt nichts entgegen steht.

Aeltern und Vormündern, welche mich mit ihrem Vertrauen beehren wollen, werde ich auf portofreie Anfragen gern die näheren Nachweisungen über Aufnahme, Lehrplan, Einrichtung, Honorar u. s. w. mittheilen, bemerke aber zuvor, dass die Eröffnung auf den 15. October d. J. und die Zahl der Aufzunehmenden einstweilen auf v i e r festgesetzt ist, dass diese bei mir im Hause wohnen, speisen und in jeder Hinsicht meiner besondern Aufsicht unterworfen sind.

B o n n, Ostern 1838.

